FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

139. BAND

ERSTES HEFT

MIT 11 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1953

Z.anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie.

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm*, *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*.

Bis Band 58 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 58.—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlags nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32.— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 2440

Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

Vertriebsvertretung im Ausland:

Lange, Maxwell & Springer Ltd., 242 Marylebone Road, London N. W. 1

Band 139 **Inhaltsverzeichnis.** Heft 1

Originalabhandlungen.

Seite

Gastinger, E., Über Mitfällungserscheinungen bei gravimetrischen Bestimmungen mit Kupferron 1

Faller, F. E., Titrimetrische Schnellbestimmung von Zink in Aluminium und Aluminium-Legierungen 15

Schulek, E., und **E. Körös**, Beiträge zur Chemie des Selens und seiner Verbindungen. I. Jodometrisches Verfahren zur Bestimmung kleiner Mengen Selen über Bromcyan 20

Diemair, W., und **K. Boekhoff**, Künstliche Farbstoffe und Fermentreaktionen. Ihr Einfluß auf die Pepsin- und Magensaftwirkung. 3. Mitteilung. Mit 5 Textabbildungen 25

Diemair, W., und **K. Boekhoff**, Künstliche Farbstoffe und Fermentreaktionen. Ihr Einfluß auf Trypsin und Duodenalsaft. 4. Mitteilung. Mit 3 Textabbildungen 35

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

139. BAND

MIT 65 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1953

Alle Rechte vorbehalten.
Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es auch nicht gestattet, einzelne Beiträge oder Teile daraus auf photomechanischem Wege (Photokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.
Springer-Verlag, Berlin · Göttingen · Heidelberg.
Printed in Germany.

Druck: Wiesbadener Graphische Betriebe GmbH.

Inhalt des 139. Bandes.

Originalabhandlungen.

Asmus, E., und **H. Garschagen,** Über die photometrische Bestimmung von Pyridin in Wasser und Ammoniaklösungen. Mit 5 Textabbildungen . . . 81

Bode, H., Zur indirekten Analyse dreikomponentiger Systeme 101

Böhme, H., und **H. Opfer,** Zur Identifizierung von Glykolen und Glykolderivaten 255

Dewald, W., und **H. Schmidt,** Ergänzung zu der Arbeit: Beiträge zur analytischen Bestimmung der verschiedenen Phosphate nebeneinander. I. Vorschlag zur Verbesserung der Pyrophosphatbestimmung nach Britske-Dragunow 359

Diemair, W., und **K. Boekhoff,** Künstliche Farbstoffe und Fermentreaktionen. 3. Mitteilung. Ihr Einfluß auf die Pepsin- und Magensaftwirkung. Mit 5 Textabbildungen 25

Diemair, W., und **K. Boekhoff,** Künstliche Farbstoffe und Fermentreaktionen. 4. Mitteilung. Ihr Einfluß auf Trypsin und Duodenalsaft. Mit 3 Textabbildungen 35

Diemair, W., und **K. Boekhoff,** Künstliche Farbstoffe und Fermentreaktionen. 5. Mitteilung. Der Einfluß auf die Katalase. Mit 7 Textabbildungen 267

Diemair, W., und **K. Boekhoff,** Künstliche Farbstoffe und Fermentreaktionen. 6. Mitteilung. Der Einfluß auf die Peroxydase (Kartoffelpreßsaft). Mit 4 Textabbildungen 352

Faller, F. E., Titrimetrische Schnellbestimmung von Zink in Aluminium und Aluminium-Legierungen 15

Foschini, A., Die elektrolytische Abscheidung des Zinns aus seinen Chlorverbindungen. II. Abscheidung aus Zinn(IV)-salzlösungen 408

Freytag, H., Neuer luminescenzanalytischer Nachweis von Ascorbinsäure und einiger Mercaptoverbindungen 263

Gastinger, E., Über Mitfällungserscheinungen bei gravimetrischen Bestimmungen mit Kupferron 1

Geilmann, W., und **G. Bretschneider,** Ein Beitrag zur mikrochemischen Sulfatbestimmung nach dem Chromatverfahren 412

Geilmann, W., und **W. Gebauhr,** Zur Fällung der Alkalimetalle als Tetraphenylborverbindungen 161

Heyns, K., und **C. Kelch,** Über die quantitative Bestimmung von Glucuronsäure und von Glucuronosiden mittels der Naphthoresorcinreaktion. Mit 2 Textabbildungen 339

Horak, O., Eine neue Schnellmethode zur Bestimmung des Schwefels in Pyriten und Kiesen. Mit 1 Textabbildung 196

Jantsch, G., und **F. Zemek,** Untersuchungen zur colorimetrischen Vanadiumbestimmung mittels o-Phenanthrolin. Mit 2 Textabbildungen 249

Körner, K, F., Die Makromikrobürette. Mit 1 Textabbildung 99

Lepper, W., Abänderung der Eisencitratmethode zur Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure im Thomasphosphat; Abänderung der Fällungsweise von wasserlöslicher Phosphorsäure im Superphosphat und in Mischdüngern mit Superphosphat 191

Lipps, G., und **P. Gaertner,** Über die colorimetrische Bestimmung von aktivem Chlor in entkeimtem Wasser 188

Lydersen, D., Indirekte polarographische Analyse mit Hilfe von Komplexbildnern, die eine anodische Depolarisationsstufe ergeben 327

Lydersen, D., Indirekte polarographische Bestimmung von Aluminium in Anwesenheit von Eisen(III) und Calcium. Mit 3 Textabbildungen 401

Misra, A. L., R. C. Mehrotra und **J. D. Tewari,** Notiz über eine neues Reagens zum Nachweis von Nitrit-Ion 89

Neu, R., und **P. Hagedorn,** Über die Unterscheidung zwischen Flavon-Glucosiden und Flavonen 96

Pohl, F. A., Methoden zur spektrochemischen Spurenanalyse. I. Zur Spurenanalyse von Wässern. Mit 3 Textabbildungen 241

Pohl, F. A., Methoden zur spektrochemischen Spurenanalyse. II. Zur Spurenanalyse von pflanzlichen Materialien 423

Schleicher, A., Katalyse und Induktion bei Redox-Titrationen. IV. Das Gesetz der chemischen Induktion 321

Schulek, E., und **E. Kőrös,** Beiträge zur Chemie des Selens und seiner Verbindungen. I. Jodometrisches Verfahren zur Bestimmung kleiner Mengen Selen über Bromcyan 20

Wickert, K., und **E. Ipach,** Die Sauerstoffbestimmung in Wässern bei Ab- und Anwesenheit von aktiven Reduktionsmitteln 181

Ziegler, M., und **O. Glemser,** Die colorimetrische Bestimmung von Titan mit Sulfosalicylsäure. Mit 3 Textabbildungen 92

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Hochfrequenztitrationen (W. J. Blaedel und H. V. Malmstadt; W. J. Blaedel und H. V. Malmstadt). Mit 2 Textabbildungen 42

Fällungen aus homogener Lösung (H. H. Willard; L. Gordon; H. H. Willard und H. Freund; H. H. Willard und R. B. Hahn; J. R. Gump und G. R. Sherwood; L. Gordon, R. A. Brandt, L. L. Quill und M. L. Salutsky; L. Gordon und A. F. Wroczynski; W. F. Wagner und J. A. Wuellner; E. L. Bickerdike und H. H. Willard) 44

Literatur (E. Wiberg; G. Brauer; H. Guérin) 107

Spektralanalyse (R. G. Smith, A. J. Boyle, W. G. Fredrick und B. Zak; A. I. Alekseeva und L. E. Najmark; B. Ja. Nekrasov und Z. V. Korovnik; V. P. Borzov und N. S. Sventickij; J. A. Grikit; S. M. Černobrov und D. M. Švarc; A. J. Mitteldorf und D. O. Landon) 108

Theoretische Grundlagen des Bouguer-Beerschen Absorptionsgesetzes (F. C. Strong) 112

Polarographie (I. B. Kogan; P. N. Kovalenko und N. A. Lektorskaja; S. G. Koltypin; Z. Fencl; Ju. K. Delimarskij und I. L. Abarbarčuk) 112

Zusammenhänge der Potentialeinstellung bei potentiometrischen Titrationen mit den Polarisationskurven der Depolarisatoren (J. Coursier; L. F. Fieser) 114

Dead-stop-Endpunkt bei elektrometrischen Titrationen (K. G. Stone und H. G. Scholten) 115

Säulenchromatographie (D. E. Laskowski und R. E. Putscher; L. Hagdahl, R. J. P. Williams und A. Tiselius; W. Ryan und A. F. Williams; A. F. Williams; G. W. J. Kingsbury und R. B. F. Temple; G. B. J. Kingsbury und R. B. F. Temple; C. Boelhouwer, A. J. van Riemsdijk, J. van Steenis und H. I. Waterman; K. C. Varma, J. B. Burt und A. E. Schwarting; M. W. Dowler und D. H. Laughland; F. A. Vandenheuvel und E. R. Hayes; L. L. Ramsay und W. J. Patterson; A. A. Rosen, K. V. Y. Sundstrom und W. F. Vogel) 116

Wirkung von Celiten auf Carotin und Lutein (H. G. Wiseman, S. S. Stone, H. L. Savage und L. A. Moore) 121

Titrationen in wasserfreier Essigsäure (C. G. van Arkel und J. Kroonenberg; O. Tomíček; P. Ekeblad; P. Ekeblad; R. T. Moore, Ph. McCutchan und D. A. Young) 121

Percuprimetrische Titrationen (G. Beck; G. Beck) 123

Fluorescenzindicatoren (O. Tomíček und V. Suk) 124

Registrierung analytischer Urkunden (A. H. Hale und J. W. Stillman; R. T. Hall und W. A. Kirklin) 124

Literatur (H. Mohler; P. L. Kirk) 202

Flammenphotometrie (A. J. Cavell; J. U. White; G. C. Collins und H. Polkinhorne) 202

Polarographie (W. Furness; J. K. Taylor, R. E. Smith und I. L. Cooter; J. Heyrovský; H. A. McKenzie; J. H. Schulman, H. B. Battey und D. G. Jelatis; P. Delahay; J. J. Lingane und B. A. Loveridge; R. P. Graham und A. Hitchen; J. H. Glover und H. W. Hodgson) 204

Neutronen-Aktivierungsanalyse (A. A. Smales und B. D. Pate; A. A. Smales und B. D. Pate; S. Gorgy, N. W. Rakestraw und D. L. Fox; A. A. Smales und B. D. Pate) 205

Analytischer Nachweis des mit Radio-Schwefel markierten Äthylxanthats (A. M. Gaudin und J. S. Carr) 207

Kontinuierliche Extraktion mit einem komplexbildenden Reagens (W. W. Meinke und R. E. Anderson; F. Hagemann; W. W. Meinke). Mit 1 Textabbildung 207

Quantitative elektrolytische Abscheidung von Plutonium (H. W. Miller und R. J. Brouns) 208

Bestimmung von Deuterium in organischen Verbindungen (D. H. W. den Boer und W. A. J. Borg; F. Kögl, H. Erxleben und G. J. van Veersen) . . 209

Papierchromatographie (N. Albon und D. Gross; N. Albon und D. Gross; R. Allouf und M. Macheboeuf; C. E. Carter; D. F. Meigh; J. L. Buchan und R. I. Savage; S. M. Partridge; J. Spiteri und G. Nunez; D. Seligson und B. Shapiro; D. Cavallini, N. Frontali und G. Toschi; E. F. Wellington; T. L. Parkinson; M. E. Fewster und D. A. Hall; J. H. Freeman; E. Heftmann und A. J. Levant; O. Schindler und T. Reichstein; A. Wickström und B. Salvesen; J. Walravens) 209

Möglichkeiten einer kombinierten radiochemischen und chromatographischen Technik (F. P. W. Winteringham, A. Harrison und R. G. Bridges) 215

Automatische Radioaktivitätsbestimmung von Papierchromatogrammen (L. B. Rockland, J. Lieberman und M. S. Dunn) 216

Literatur (M. Goehring; W. Poethke; W. Koglin) 279

Amperometrische Titrationen (D. W. Blackburn und J. E. Christian; J. Gillis, J. Eeckhout und G. Standaert; R. Kalvoda und J. Zýka; A. Jindra, V. Jungr und J. Zýka) 279

Radiochemische Analyse (J. Govaerts und C. Barcia-Goyanes; J. de Wael) . 280

Chromatographie (S. M. Partridge und R. C. Brimley; T. Higuchi, N. C. Hill und G. B. Corcoran; T. Higuchi, K. P. Patel, E. R. Bonow und J. Lands-

man; T. Higuchi und K. P. Patel; J. Valentin und G. Brodersen-Kirchübel; D. P. Burma; R. A. Glenn, J. S. Wolfarth und C. W. de Walt jr.). Mit 1 Textabbildung 281

Titrationsverfahren mit Äthylendiamintetraacetat (R. Sijderius; H. Flaschka; H. Flaschka) 284

Amidosulfonsäure als Urtitersubstanz in der Alkalimetrie (W. F. Wagner, J. A. Wuellner und C. E. Feiler; M. J. Butler, G. F. Smith und L. F. Audrieth; K. C. O. Hickman und R. G. Linstead) 285

Pufferkapazität von wäßrigen Lösungsgemischen (H. Freiser und R. Dessy) . 286

Ermittlung der Zusammensetzung von wertvollen, antiken, metallischen Gegenständen (E. R. Caley) 286

Feststellung der prozentischen Zusammensetzung des ternären Systems Methanol-Äthylenglykol-Wasser (F. H. Conrad, M. C. Flint, R. H. Meyer und J. W. Sjoberg) 287

Nomogramm zur raschen Umrechnung der Gasvolumina auf die Standardbedingungen (P. W. Mullen) 287

Einfacher Schwefelwasserstoffapparat (J. T. Stock und P. Heath). Mit 1 Textabbildung 288

Literatur (Ph. W. West, M. M. Vick und A. L. Le Rosen; I. M. Kolthoff und E. B. Sandell; O. Samuelson; H. Schwiegk, J. D. Abbatt, H. W. Bansi, J. Becker, Th. Bersin, H. Billion, H. D. Cremer, M. Ebert, E. M. K. Geiling, L. Heilmeyer, W. Herr, G. Höhne, O. Hug, W. Hunzinger, F. E. Kelsey, L. F. Lamerton, K. Lang, N. Lang, F. Linder, R. W. Manthei, H. G. Mehl, J. H. Müller, H. Muth, F. Odenthal, H. Oeser, F. Ruf, K. E. Scheer, K. Schmeiser, G. Schubert, K. Starke, A. Vannotti, P. G. Waser, H. P. Wolf) 361

Spektralanalyse (E. Fitzer; G. Zanini; W. Pasveer; H. Bückert; A. Gatterer; G. Brucelle; W. Seith und A. Kottmann; F. X. Mayer; D. M. Smith; E. Arreghini und T. Songa; V. Brustier, P. Cornec und H. Triche; G. H. Ayres und E. W. Berg; W. Koehler; J. G. Conway und M. F. Moore) . . . 363

Fällung von leicht filtrierbaren Sulfidniederschlägen (E. Wiberg und R. Bauer) 368

8-Oxychinaldin als Fällungsreagens (L. L. Merrit und J. K. Walker; J. P. Phillips und L. L. Merrit; J. P. Phillips, J. F. Emery und H. P. Price) . . 369

Haltbarkeit des Karl-Fischer-Reagenses (E. Brochmann-Hanssen und Ph. Pong) 369

Spezial-Kofler-Heizbänke (W. Kofler) 370

Coulometrische Analyse (S. S. Lord jr., R. C. O'Neill und L. B. Rogers; W. D. Cooke, C. N. Reilly und N. H. Furman; L. Meites; S. Bogan, L. Meites, E. Peters und J. M. Sturtevant; P. Delahay) 429

Ionenaustausch (E. R. Tompkins; B. W. Grunbaum, W. Schöniger und P. L. Kirk; G. Gabrielson und O .Samuelson; G. Gabrielson und O. Samuelson; A. Jindra und J. Rentz). Mit 1 Textabbildung 431

Papierchromatographie (A. Lacourt, Gh. Sommereyns, J. Hoffmann, A. Stadler und G. Wantier; A. Lacourt, Gh. Sommereyns, O. Jaquet und G. Wantier; O. Högl; W. Ruf; P. Meredith und H. G. Sammons; K. Heyns und G. Anders; K. Heyns und W. Walter). Mit 1 Textabbildung 433

Einfluß des Säuregrades auf die Mitfällung von Kobaltsulfid mit ausfallendem Zinn(IV)-sulfid (S. H. Simonsen und M. H. Booth) 437

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Verfahren zur Bestimmung von Mikrogrammengen Beryllium (J. A. Adam, E. Booth und J. D. H. Strickland) 46

Bestimmungsverfahren für Zink in Mengen von 10^{-6} Milligramm (B. G. Malmstrom und D. Glick) 47
Volumetrische Bestimmung von Cer und Mangan (A. Malaguti und T. Labianca; G. A. Barbieri) 47
Nachweis von Cyanwasserstoff (F. Brown und J. Graham) 48
Niob, Tantal, Titan (O. Tomíček und K. Spurný; S. J. Kiehl und D. Hart; O. Tomíček und K. Spurný; L. Kosinová; W. R. Schoeller; O. Tomíček und L. Jerman; O. Tomíček und V. Holeček; R. H. Atkinson, J. Steigman und C. F. Hiskey). Mit 1 Textabbildung 48
Verfahren zur Sulfatbestimmung als Bariumsulfat (H. Frey; E. J. Bogan und H. V. Moyer) 53
Jodometrische Bestimmung von Ozon in Sauerstoff (C. M. Birdsall, A. C. Jenkins und E. Spadinger) 125
Kupfer (H. Gotô und E. Sudô; H. Gotô und T. Akizuki; H. Gotô und Sh. Suzuki; R. C. Brasted) 125
Trennung des Zinks von Kobalt durch Elektrolyse mit der Quecksilberelektrode (P. P. Cyb) 126
Cadmium (N. P. Živopiscev; S. M. Efros) 127
Spektrophotometrische Methode zur Bestimmung kleiner Mengen Quecksilber (R. U. Brumblay) 128
Colorimetrische Bestimmung von Aluminium mittels „Stilbazo" (V. J. Koznecov, G. G. Karanovič und D. A. Drapkina) 128
Spezifische und empfindliche Tüpfelreaktion auf Antimon (Ph. W. West und W. C. Hamilton) 129
Direkte maßanalytische Bestimmung der Vanadate (M. Nivoli; K. S. Miroschnitschenko; B. Taneri) 130
Uran (R. Přibil und J. Vorlíček) 130
Manganbestimmung nach der Persulfatmethode (O. V. Dacenko) 130
Kobaltbestimmung mit Nitroso-R-Salz (K. J. McNaught; K. J. McNaught; E. B. Kidson und H. O. Askew; H. R. Marston und D. W. Dewey) 131
Bestimmung kleiner Mengen Magnesium (D. Bourdon) 216
Acidimetrische Bestimmungsmethoden von Germanium sowie von 0-Diphenolen (P. Bévillard; A. Tchakirian und P. Bévillard) 217
Thorium (K. V. S. Krishnamurty und Ch. Venkateswarlu; K. V. S. Krishnamurty und P. Purushottam) 217
Arsen (O. J. Kew, M. D. Amos und M. C. Greaves; C. Wadelin und M. G. Mellon; V. Vašák und V. Šedivec; S. T. Payne). Mit 1 Textabbildung . . 218
Photometrisches Bestimmungsverfahren von Antimon mit Methylviolett (H. Gotô und Y. Kakita; M. Jean; S. Makishima; C. L. Luke) 220
Wolfram (R. Vanossi; S. E. S. el Wakkad und H. A. M. Rizk; E. Zintl und G. Rienäcker; H. Brintzinger und F. Oschatz) 221
Fluor (H. E. Bumstead und J. C. Wells) 222
Fehlerquellen beim Gebrauch des Silberreduktors zur Mikrobestimmung von Eisen (C. C. Miller und R. A. Chalmers) 222
Photometrische Bestimmung von kleinen Mengen Titan (E. Hines und D. F. Boltz) 437
Colorimetrische Bestimmung von Wismut (J. Gupta und K. Prasad Sen Sarma) 438
Bestimmung kleiner Mengen Vanadin neben großen Mengen Uran (S. H. Simonsen) 438
Reaktionen auf das Molybdat-Ion (F. Feigl; F. Bermejo-Martínez, A. Prieto-Bonza und J. Flores-de Ligondés) 439

Bestimmung kleiner Mengen von Fluor-Ion (H. H. Willard und Ch. A. Horton) . . . 439
Bestimmung von Chlor und Brom in Gemischen von Alkalihalogeniden (R. Fort) . . . 440
Potentiometrische Bestimmung von Bromiden mit Quecksilbersalzlösung (F. Sierra und O. Carpena) . . . 440
Ultraviolett-spektrophotometrische Kobaltbestimmung (G. Telep und D. F. Boltz; H. H. Willard und G. H. Ayres) . . . 440
Spektrophotometrische Palladiumbestimmung mit Bromid (G. H. Ayres und B. L. Tuffly) . . . 440
Bestimmung von Iridium auf dokimastischem Wege (R. R. Barefoot und F. E. Beamish) . . . 441

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

1. Elementaranalyse.

Vereinfachte Methode zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff (K. Hozami, K. Imaeda und M. Tanaka) . . . 131
Fehler bei der Mikrostickstoffbestimmung nach Dumas (O. P. Trautz; H. A. Pagel und L. J. Oita; H. A. Pagel) . . . 132
Modifikation der Mikrostickstoffbestimmung nach Dumas-Pregl (W. Schöniger). Mit 1 Textabbildung . . . 132
Ultramikrobestimmung von Stickstoff (W. L. Doyle und H. Omoto; H. P. Botellier, H. Holter und K. Linderstrøm-Lang; D. Bruel, H. Holter und K. Linderstrøm-Lang; J. A. Kuck, A. Kingsley, D. Kinsey, F. Sheehan und G. F. Swigert) . . . 133
Jodometrische Schnellmethode zur Bestimmung des Stickstoffs (R. Aldrovandi und F. de Lorenzi) . . . 134
Schnellmethoden für die Mikro- und Halbmikrohalogenbestimmung (W. Kirsten und L. Alperowicz). Mit 1 Textabbildung . . . 135
Serienbestimmung von organisch gebundenem Halogen (S. J. Pirt und E. B. Chain) . . . 136
Bestimmung von Chlor in organischen Verbindungen (O. Mikl und J. Pech; E. Votoček) . . . 136
Bestimmung von ionogen gebundenem Chlor neben organischen Säurechloriden (D. Klamann; F. Drahowzal und D. Klamann) . . . 137
Mikroanalytische Bestimmung von Chlor und Brom in organischen Substanzen (A. Steyermark und M. B. Faulkner) . . . 137
Vergleich mikroanalytischer Bestimmungsmethoden von Schwefel in organischen Substanzen (C. L. Ogg) . . . 137
Ofen zur Mikrobestimmung von Sauerstoff (A. Steyermark, M. J. McNally, W. A. Wiseman, R. Nivens und F. P. Biava; V. A. Aluise, R. T. Hall, F. C. Staats und W. W. Becker) . . . 288
Mikrobestimmung von Stickstoff nach Dumas (E. F. Shelberg). Mit 1 Textabbildung . . . 289
Halbmikro-Kjeldahlverfahren (V. B. Fish; J. O. Cole und C. R. Parks) . . . 290
Mikrostickstoffbestimmung nach Kjeldahl (C. L. Ogg und C. O. Willits) . . . 290
Bestimmung des Schwefels in Sulfanilamid (O. E. Sundberg und G. L. Royer; A. Steyermark, R. Bass und B. Littmann; O. E. Sundberg und G. L. Royer) . . . 291
Bestimmung von Fluor in organischen Substanzen (R. Belcher, E. F. Caldas und S. J. Clark) . . . 291

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Bestimmung von Schwefelkohlenstoff als Kupfer(II)-diäthyldithiocarbaminat (E. G. Brown; J. F. Morehead) 53
Colorimetrische Zuckerbestimmung (J. B. Sumner; E. Borel, F. Hostettler und H. Deuel) 53
Nachweis und Bestimmung von Ketozucker und Triosen (Z. Dische und E. Borenfreund; Z. Dische und S. R. Robbins; J. H. Roe; J. H. Roe, J. H. Epstein und N. P. Goldstein) 53
Nachweis von Methylpentose in Polysacchariden (Z. Dische und L. B. Shettles; Z. Dische und L. B. Shettles) 54
Colorimetrische Bestimmung der Usninsäure (P. V. Laakso und M. Gustafsson) 55
Titration olefinischer Doppelbindungen mit Ozon (H. Boer und E. C. Kooyman; H. Boer). Mit 1 Textabbildung 138
Quantitative Bestimmung von Benzylalkohol (M. Kaufman) 139
Analyse von Carbonsäuregemischen (J. D. Roberts und W. Watanabe; J. D. Roberts, W. Watanabe und R. E. McMahon; J. D. Roberts und C. McG. Regan) 140
Analyse eines Gemisches von Malein- und Phthalsäure (I. I. Ioffe) 140
Gehaltsbestimmung von Tyrosin (Y. Rusconi, D. Monnier und P.-E. Wenger) 140
Mikrobestimmung freier Aminosäuren (W. B. McConnel) 141
Colorimetrische Bestimmung der Aminosäuren mit Hilfe der Ninhydrinreaktion (A. M. Smith und A. H. Agiza) 142
Acidimetrische Bestimmung vicinaler Hydroxylgruppen (St. dal Nogare und A. N. Oemler) 223
Nachweis hochaktiver Methylengruppen (P. F. Warfield) 224
Mikro-Methylimid- (und Methoxyl-) Bestimmung (F. Franzen, W. Hegemann und W. Disse) 224
Äthylenbestimmung durch Bromierung (A. Björkman). Mit 1 Textabbildung 225
Colorimetrische Bestimmung von Alkoholen in verdünnten Lösungen (V. W. Reid und R. K. Truelove; F. R. Duke und G. F. Smith; L. Voris, G. Ellis und L. A. Maynard) 225
Natriumcetylsulfat (G. R. Edwards, W. E. Ewers und W. W. Mansfield) . . 226
Jodzahlbestimmung mit Mikrogrammeinwaagen von Fett (B. W. Grunbaum und P. L. Kirk) 226
Colorimetrische Bestimmung von Trichloressigsäure (G. L. Mills) 227
Quaternäre Ammoniumverbindungen (J. B. Wilson; A. H. Tillson, W. V. Eisenberg und J. B. Wilson) 228
Bestimmung von primären aromatischen Aminen (H. G. Scholten und K. G. Stone) 228
Bestimmung von kleinen Mengen 1,2-Propylenglykol in Äthylenglykol (W. A. Cannon und L. C. Jackson; B. Warshowsky und P. J. Elving) . . 442
Bestimmung von Acetylenverbindungen in Butadien und anderen C_4-Kohlenwasserstoffen (R. F. Robey, B. E. Hudson jr. und H. K. Wise). Mit 1 Textabbildung 442
Photometrische Bestimmung von cis-Aconitsäure (Sh. R. Dickman) 443
Eisen(III)-chloridtest auf Phenole (S. Soloway und S. H. Wilen) 444

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Bestimmung kleiner Konzentrationen von Äthylen an reifenden Früchten (R. E. Young, H. K. Pratt und J. B. Biale) 229

Chromatographische Bestimmung von Traubenwein bei Gegenwart von Obstwein (P. W. Simonds und M. J. Pro; K. G. Hamill und P. W. Simonds). Mit 1 Textabbildung 229
Alkoholbestimmung im Wein (A. D. Etienne). Mit 1 Textabbildung 230
Verhalten der Stärkearten gegenüber Röntgenstrahlen (R. Sutra) 231
Feuchtigkeitsbestimmung in Mehlen (F. Muntoni und D. Renzi) 231
Schnelle Bestimmung der Rohfaser in Getreide (J. H. van de Kamer und L. van Ginkel) 231
Bestimmung des Gesamtfettes, Milchfettes und Eigehalts in Backwaren und diätetischen Nährmitteln (H. Hadorn und R. Jungkunz) 232
Caseinbestimmung in Kuhmilch (Ch. Dumazert und M. Bozzi-Tichadou) . . 232
Bestimmung des Collagengehaltes von gekochtem Fleisch (R. M. Griswold und F. Leffler; O. H. Lowry, D. R. Gilligan und E. M. Katersky) 233
Wasserbestimmungen in Futtermitteln (K. Nehring) 233
Literatur (H. Wüstenfeld und G. Haeseler) 292
Gerät zur Bestimmung des Alkoholgehalts von Weinen (P. Fantoni). Mit 1 Textabbildung 292
Ermittlung der flüchtigen Säuren in Weinen (C. Violante und D. Imbrici) . . 293
Jodometrische Bestimmung der Glucose (U. Lippold) 293
Bestimmung von Glucose in Gegenwart von Maltose (D. Ramon; F. Postic, J. Courtois und J. Rabaté) 294
Bestimmung von Kaliumbromat in Mehl (A. W. Armstrong) 294
Vorschlag zur Vereinheitlichung der Fettbestimmung in Lebensmitteln (W. Stoldt) 295
Gehalt an Calcium-Ionen in Milchultrafiltrat (W. Th. G. M. Smeets und L. Seekles) 295
Mikrobestimmung von Aldosen (G. Gorbach) 444
Bestimmung der Lactose in Milch (G. Gorbach und P. Schäfer) 445
Nachweis von Stechapfelsamen in Buchweizenmehl (R. Strohecker und H. Müller; Wasicki) 445
Aschenbestimmung in Brot (R. Intonti und D. Renzi; A. Cutolo; B. F. Lutter und G. Bot) 445
Trennungsgang zum Nachweis von 12 Teerfarbstoffen und Annatto in Fetten (H. Thaler und R. Scheler) 446
Bestimmung des Kaliumgehaltes der Milch (R. Schober und A. Fricker) . . . 446
Nachweis beginnender Zersetzung bei Fleisch und Fleischwaren (H. Serger; K. Bürger) 447

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Wasseruntersuchung (V. S. Syrokomskij und T. N. Bondareva; Ju. Ju. Lurje und Z. V. Nikolaeva; M. B. Ettinger, C. C. Ruchhoft und R. J. Lishka) . . 55
Schnelle Magnesiumbestimmung im Zement (K. G. Kawe Andersson; M. Taras) 57
Die Bestimmung von Zinkoxyd in Zinkstaub (G. H. Osborn) 58
Bestimmung von Zink, Zinkoxyd und Zinkchlorid in Galvanisierrückständen (E. F. Pellowe und F. R. F. Hardy; G. H. Osborn) 58
Untersuchung von Kautschuk (M. B. Fackler und J. S. Rugg; R. F. Shaw und S. R. Adams; R. J. Fanning und N. Bekkedahl; A. Arnold, J. Madorsky und L. A. Wood; H. Frey; H. Frey; R. Wickbold; R. I. Martens und R. E. Githens sr.) 58

Stickstoffbestimmung in Petroleum und Schieferölen (J. S. Ball und R. van Meter; G. R. Lake, Ph. McCutchan, R. van Meter und J. C. Neel; R. van Meter, O. W. Bailey und E. C. Brodie) 63
Sauerstoffbestimmung in den in Verbrennungsmotoren enthaltenen Verbrennungsrückständen (V. L. Valdman, A. M. Fomina und E. A. Bondarevskaja; M. O. Koršun) 64
Bestimmung von Chlor und Schwefel in Mineralöl (Ch. H. Hale) 64
Bestimmung des Vanadiumgehaltes von Heizölaschen (G. L. Hopps und A. A. Berk) 65
Schädlingsbekämpfungsmittel (J. B. LaClair; J. B. LaClair) 65
Verunreinigung von Cerealien durch Insektenfragmente (G. C. Potter und J. A. Shellenberger; R. H. Hackmann, M. G. M. Pryor und R. A. Todd). . 66
Acetylbestimmung in Celluloseacetat (Cellulose Chemistry Committee) . . . 67
Bestimmung von Alkohol und Äthyläther nebeneinander in der Luft und in biologischen Flüssigkeiten (R. Fabre, R. Truhaut und P. Chéramy) . . . 143
Wasserbestimmung mit Hilfe der DK-Methode (K. E. Slevogt) 143
Stahl, Eisen (A. A. Nizovcev; R. Pemberton; V. J. Žuravskaja; M. V. Charitonova; A. I. Kokorin; E. I. Grenberg und M. A. Genis; A. Lemoine; W. F. Harris und Th. R. Sweet; G. Schwarzenbach und H. Gysling). Mit 2 Textabbildungen 143
Schnellmethode zur Bestimmung von Kupfer in Eisen-Titanlegierungen (L. Bonnafous) 148
Beitrag zur Schnellanalyse von Aluminiumlegierungen (J. Eisen) 148
Potentiometrische Zinkbestimmung als Cyanoferrat in Aluminiumlegierungen (L. Ja. Poljak) 149
Schnellmethode der Zinnbestimmung (J. Kinnunen und B. Merikanto) . . . 149
Schnellbestimmung von Aluminium in Aluminiumbronzen (G. H. R. Gwatkin) 150
Bestimmung von Zinn in siliciumhaltigen Bronzen (J. Besson; T. C. N. Broeksmit und E. Rupp) 150
Bestimmung von Beryllium in zinnhaltigen Bronzen (J. Besson) 151
Bestimmung kleiner Zinkmengen nach der Ferrocyanidmethode (D. N. Finkelštejn und Ju. A. Benevolenskaja) 151
Mikrobestimmung des Sulfatschwefels und des Gesamtschwefels in Pflanzenmaterial, Böden und Berieselungswasser (C. M. Johnson und H. Nishita) . 152
Gleichzeitige Bestimmung von Kalium und Ammonium in Düngemitteln (J. Schwaibold und M. Kohler) 153
Bestimmung von Divinylacetylen in Acrylnitril (M. de Maldé, C. Mussa und J. V. und L. Nebbia) 153
Photometrische Methode zur Bestimmung von freiem und gebundenem Sesamin in Sesamöl und in Sesaminkonzentraten (C. Suarez, R. T. O'Connor, E. T. Field und W. G. Bickford; P. Budowski, R. T. O'Connor und E. T. Field) 154
Bestimmung von freiem Diphenylamin in Farbstoffauszügen (J. E. Clements und L. S. Harrow) 154
Literatur (K. Thinius) 233
Wasseranalyse (J. E. Houlhan; G. F. Smith, W. H. McCurdy jr. und H. Diehl; H. Ballczo und G. Mondl; K. L. McEwen und G. A. Grant; R. Fernandez-Cellini und J. C. Petrement) 234
Kohlenstoffbestimmung in Metallen (L. P. Pepkowitz und P. Chebiniak) . . 236
Schnellmethode zur Bestimmung von Cadmium in Legierungen von Kabelschutzüberzügen (R. M. Black) 237

Photocolorimetrische Titanbestimmung in Legierungen (B. G. Ivanov und S. M. Bezjajko) 237
Photoelektrische Halbmikrobestimmung von Antimon in Kupfer (A. I. Kokorin) 238
Bestimmung von Thorium in Magnesiumlegierungen (A. Mayer und G. Bradshaw) 238
Bestimmung kleiner Mengen Kupfer in Zink (V. T. Čujko und A. Ja. Ščelkanovceva) 239
Bestimmung kleiner Mengen Arsen und Antimon in metallischem Zinn (W. C. Coppins und J. W. Price) 239
Bestimmung von kleinen Mengen Wismut in Blei (C. J. Hall) 240
Literatur (C. Kröger) 296
Bestimmung des gelben Phosphors in rotem Phosphor (P. I. Bogatkov) . . . 296
Bestimmung von Beryllium in Beryll (P. I. Brewer) 297
Bestimmung von Siliciumdioxyd im Calciumcarbid (P. S. Oks und T. M. Sirjaeva) 297
Trennungsgang zur Bestimmung der einzelnen Zinkverbindungen in komplexen zinkhaltigen Produkten (E. Frenay, R. Collée und H. Grodent) . 298
Bestimmung der verschiedenen Arten des Schwefels in Gesteinen und Erzen (A. T. Černyj und K. V. Podojnikova) 298
Bleibestimmung in bariumhaltigen Erzen und ihren Anreicherungsprodukten (S. Ju. Fajnberg, L. B. Zajčikova und S. M. Frajberg) 299
Bestimmung der sekundären Sulfide des Kupfers in Kupfer-Zinksulfiderzen (M. N. Fedorova) 299
Bestimmung des metallischen Eisens in Eisenerzen (A. T. Černyj und K. V. Podojnikova; B. A. Sosnovsky) 300
Rationelle Analyse der Nickelerze (A. T. Černyj und K. V. Podojnikova) . . 300
Bestimmung der Alkalimetalle in Silicaten (A. K. Babko und E. V. Romanišina) 302
Bestimmung von Calciumoxyd in Siemens-Martin- und Hochofenschlacken (I. V. Granovskij und F. G. Druźinin) 302
Bestimmung von MnO, Al_2O_3 und P_2O_5 in Siemens-Martin-Schlacken (V. I. Žuravskaja) 302
Bestimmung des Goldes in Goldcyanidelektrolyten (E. M. Sudilovskaja) . . 303
Bestimmung von Mangan und Chrom im Nickelelektrolyt (L. B. Ginzburg und L. Ja. Livšic) 304
Bestimmung geringer Mengen Wasserstoff in Kohlenwasserstoffgasen (M. M. Ellinson) 304
Differentialrefraktometer zur Betriebskontrolle in der Petroleumraffinerie (E. C. Miller, F. W. Crawford und B. J. Simmons). Mit 1 Textabbildung. 305
Cyanidgehalt im Waschwasser von Gasölcrackungsprodukten (M. Brooke). 305
Schnelle Bestimmung der Gesamtaromaten in Schweröldestillaten (A. T. Watson; M. R. Lipkin, W. A. Hoffecker, C. C. Martin und R. E. Ledley). 306
Nachweis und Bestimmung geringer Mengen entzündlicher Kohlenwasserstoffe in brennbarem Material (J. M. Macoun) 306
Schwefelbestimmung in festen Brennstoffen durch Verbrennung (J. H. Förch) 307
Insecticide (M. S. Schechter und I. Hornstein; I. V. Janovsky; L. R. Jones und J. A. Riddick; J. D. Fairing und H. P. Warrington; P. R. Averell und M. V. Norris; J. H. Fossum und J. A. Riddick; J. S. Ard; E. L. Bailey und M. G. Payne; H. V. Clayborn; H. H. Stiff und J. C. Castillo; G. Dalma und E. T. Garzon; R. E. Slade; J. C. Gage; F. Fancutt und M. S. Twiselton). Mit 1 Textabbildung 307

Bestimmung von Chrom in Leder (P.-E. Wenger und D. Monnier) 311
Nachweis und Bestimmung der Gerbstoffe in Drogen (K. Herrmann) . . . 312
Atmosphärische Luft (G. A. Grant, M. Katz und R. Riberdy; M. Katz und J. Katzmann; M. Katz, R. Riberdy und G. A. Grant; G. Bosson, F. Gutmann und L. M. Simmons; R. McCarthy und C. E. Moore) 370
Tüpfelreaktion auf Zinn in Magnesium- und Aluminiumlegierungen (J. Clark und W. Stross) 371
Schnellbestimmung von Kobalt in Aluminiumlegierungen mittels Nitroso-R-Salz (W. Stross und G. Stross) 372
Probenahme von Ferrolegierungen (M. D. W. Jonckers) 372
Aufschluß chromhaltiger Eisenlegierungen mit Perchlorsäure (B. E. Jaboulay) 372
Bestimmung kleiner Kupfermengen in Gußeisenlagermetall (A. V. Mitrošina und L. S. Tarasova) 373
Bestimmung kleiner Mengen Zink in Reinnickel (N. A. Filippova und Ju. Ju. Lurje) 373
Bestimmung von Natriumoxyd in Aluminiumoxyd (A. K. Archibald und M. E. McLeod) 374
Bestimmung der freien und gesamten Säure in handelsüblicher Milchsäure (W. R. Fetzer und R. C. Jones) 374
Bestimmung flüchtiger Amine in Cholinsalzen (R. H. Cundiff und J. A. Riddick) 375
Titration von Methylmethacrylat mit Permanganat (St. dal Nogare, L. R. Perkins und A. H. Hale) 375
Nachweis der Polyäthylenglykole (E. Benk) 375
Bestimmung von C-Methylgruppen in langkettigen, aliphatischen Verbindungen (E. Wiesenberger; W. Kirsten und E. Stenhagen; L. G. Ginger; H. Lieb und H. G. Krainick). Mit 2 Textabbildungen 376
Nachweis von langkettigen Alkylpyridiniumhalogeniden (E. G. Brown) . . 377
Bestimmung von Kautschukkohlenwasserstoff (W. J. Gowans und F. E. Clark; C. O. Willits, M. L. Swain und C. L. Ogg) 378
Bestimmung von Isocyanat in Bindemitteln für Gummi (A. G. Williamson; H. E. Stagg) 378
Sauerstoffbestimmung in Kohlen (M. Bastick; H. Guérin und P. Marcel) . . 379
Alkalitätsmessungen in Pflanzenasche (D. Bourdon) 380
Bestimmung von Kobalt und Kupfer in Pflanzen (K. C. Beeson; Gregory, Morris und Ellis) 380
Bestimmung von Zink in Pflanzen (E. J. Heinen und E. J. Benne) 380
Bestimmung von Bor in Pflanzengewebe (D. MacDougall und D. A. Biggs) . 381
Bestimmung von Oxalaten in frischen Pflanzen (C. J. L. Baker) 381
Klärung von Blätterextrakten zur Zuckerbestimmung (K. T. Williams) . . 382
Bestimmung von Stärke in Pflanzen (G. W. Pucher, C. S. Leavensworth und H. P. Vickery; C. L. Hoffpauir) 382
Serienbestimmung von Carotin in Pflanzenprodukten (W. Irion und P. Moldrickx) 382
Bestimmung von Phytosterinen (D. Waghorne und Ch. D. Ball; M. E. Wall und E. G. Kelley) 383
Bestimmung der Bodenatmung und der Carbonate im Boden (H. Isermeyer) 383
Colorimetrische Humusbestimmung im Boden (H. Westerhoff) 384

Wasseranalyse (E. Möhlau; H. Flaschka und H. Lackner; E. Möhlau; G. Gorbach und K. Rohner; J. J. Fox und A. J. Gange; T. Ramakrishnan; H. Ballczo und H. Muthenthaller) 448
Untersuchungsmethoden für die Fett- und Wachsindustrie (H. P. Kaufmann und J. Baltes) 451
Bestimmung des Neutralfetts (Laboratorio Provinciale, Bergamo) 452
Schnellbestimmung der Gesamtfettsäuren in Seifen (A. Bruno). Mit 1 Textabbildung 452
Konduktometrische Titration von Seife, freien Fett- und Harzsäuren bzw. freiem Alkali (H. H. Maron, J. N. Ulevitch und M. E. Elder) 453
Mikrobestimmung der Säurezahl (H. Flaschka und H. Lackner) 453
Jodzahlbestimmungsmethode von Rosenmund-Kuhnhenn (K. W. Rosenmund und H. H. Grandjean) 453
Bestimmung der waschaktiven Substanz von Alkylarylsulfonaten und Fettalkoholsulfonaten (H. Wickbold; T. U. Marron und J. Schifferli) 454
Bestimmung von Ligninsulfonsäure in Sulfitzellstoffablauge (R. Senju) . . 455
Bestimmung von Äthylendiamin in Cupriäthylendiaminlösungen (G. Gran und C.-U. Wetlesen) 455
Extraktion von Weichmachern aus Celluloseacetaten (G. C. Whitnack und E. St. Clair Gantz) 455
Nachweis von Salpetrigsäure- und Salpetersäureestern (R. C. D'Alessio de Carnevale Bonino; E. Pozzi-Escot; J. A. Sanchez) 456
Bestimmung des Fluorgehaltes von Heuproben (H. Ballczo, O. Kaufmann und L. Bittner) 456
Analyse von Kaltwellpräparaten (H. Kramer) 457

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Literatur (World Health Organization) 67
Bestimmungsmethoden von Phenacetin (A. Casini; W. O. Emery; G. Scandellari; E. F. Degner und L. T. Johnson) 68
Bestimmung von Acet-4-chloranilid in Phenacetin (J. Hald) 68
Alkalimetrische Bestimmung von Antipyrin (F. Monforte und G. Stagno d'Alcontres; F. Monforte und G. Stagno d'Alcontres) 69
Khellin (S. D. Bailey, P. A. Geary und A. E. de Wald; W. C. Ellenbogen, E. S. Rump, P. A. Geary und M. Burke; M. M. Burke, T. L. Flanagan, R. L. Young, S. D. Bailey und A. E. Heming) 69
Bestimmung von Isonicotinsäurehydrazid (J. F. Alicino) 70
Wachstumshemmende Wirkung des Isonicotinsäurehydrazids (R. Bönicke) 71
Bestimmung der Digitalisglucoside Gitoxigenin, Gitoxin und Purpureaglucosid B (K. B. Jensen; R. Tschesche; K. B. Jensen) 71
Systematischer Analysengang zur Identifizierung der gebräuchlichsten Barbitale (C. J. de Wolff) 72
Acidimetrische Bestimmung einiger Sulfonamide (C. G. van Arkel und A. Wuite) 72
Bestimmung von Thiosemicarbazid (H. Wojahn) 312
Bestimmung der Senföle (H. Wojahn) 312
Nachweis und Bestimmung gewisser Mercaptoimidazole (R. A. McAllister) . 313
Colorimetrische Bestimmung von m-Aminophenol in p-Aminosalicylsäure (W. Seaman, J. T. Woods, W. B. Prescott und W. H. Mc-Comas; K. H. Oberweger, D. E. Seymour und D. Simmonite; J. Faschalek) 313

Colorimetrische Bestimmung von Streptomycin und Dehydrostreptomycin (F. Monastero; M. X. Sullivan und P. Hilmer) 314
Bestimmung geringer Alkaloidmengen (W. Poethke und H. Trabert) . . . 315
Bestimmung von Coffein (P. Hagedorn) 315
Bestimmung von Codein in galenischen Produkten (M. Pedinelli) 316
Bestimmung des Alkaloidgehaltes in gepulverten Lobeliablättern (H. Vogt, K. Feldmann und H. H. Grandjean) 316
Bestimmung von Strychnin und Chinin in pharmazeutischen Zubereitungen (W. H. Washburn und E. O. Krueger) 316
Spektrophotometrische Bestimmung von Strychnin und Brucin (R. N. Bhattacharya und A. K. Ganguly) 317
Bestimmung der Gesamtalkaloide im Extrakt der Brechnuß (Nux vomica) (L. Revol und G. Nouvel) 317
Bestimmung kleiner Mengen von organischen Basen (R. H. Robinson) . . . 317
Nachweis von Khellin (L. Strassberger und E. E. Vonsech) 318
Colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen von Proflavin (W. N. C. Shaw und G. Wilkinson) 318
Prüfung pharmazeutischer Chemikalien auf Verunreinigungen durch Schwermetalle (F. N. Stewart und C. W. Strode jr.) 384
Bestimmung von organisch gebundenem Jod in organischen Präparaten (B. Zak und A. J. Boyle) 385
Colorimetrische Bestimmung von Salicylaten (R. E. Pankratz und F. J. Bandelin) 385
Bestimmung von p-Oxybenzoesäuremethylester bzw. -propylester (L. K. Sharp) 386
Bestimmung der Ester der p-Oxybenzoesäure in reinen Lösungen und in Lebensmitteln (A. Guillaume und A. Mehl) 386
Bestimmung von Barbituraten und Sulfonamiden (V. Vespe und J. S. Fritz) 388
Mikrochemische Identifizierung von Sulfonamiden (H. Kaiser und W. Lang; W. Lang und H. Stephan) 388
Nachweis und Bestimmung von Novocainhydrochlorid (A. I. Biggs) 389
Colorimetrische Bestimmung von p-Aminobenzoyldiäthylamino-äthanol-hydrochlorid (Novocain, Procain, Jenacain) (W. Oelssner) 389
Bestimmung von Novocain und seinen Hydrolyseprodukten (F. Cotta-Ramusino und R. Monacelli) 389
Bestimmung von Methylthiouracil und Propylthiouracil (R. A. McAllister und K. W. Howells) 390
Bestimmung der Flavanole und Flavonolglucoside in Polygonum hydropiper L. (J. Valentin und G. Wagner; A. Szent-Györgyi und St. Rusznyak . 390
Colorimetrische Bestimmung von Pilocarpin (J. W. Webb, R. S. Kelley und A. J. McBay) 391
Photometrische Bestimmung herzwirksamer Glucoside (E. Wegner; W. Straub; E. Soos) 391
Bestimmung von Histamin (M. Schmall, E. G. Wollish und J. Galender; F. C. McIntire) 391
Bestimmung von Äthylenglykol in Procain-Penicillin (C. E. Bricker und J. K. Lee) 392
Bestimmung von Dihydrostreptomycin und Mannosidostreptomycin (W. A. Vail und C. E. Bricker; D. Perlman) 392
Bestimmung von Tri-(diäthylaminoäthoxy)-1,2,3-benzoltrijodäthylat (Sincurarin) (A. Anastasi, E. Mecarelli und L. Novacic) 393

Bestimmung einiger Analgetica (H. Vogt und I. Heemann) 394
Nachweis von Ascaridol in Chenopodiumöl (E. Wegner; E. Knaffl-Lenz und A. Hofmann; E. K. Nelson; H. Paget; Ph. Fresenius; E. Wegner). . . 394
Wertbestimmung aromatischer Wässer (B. F. Cooper und E. A. Brecht). . 395
Bestimmung des ätherischen Öls in Drogen (W. Lang; Moritz). 395
Bestimmung von Carvon in Krauseminzenöl (LV. E. Small, J. E. Dusenberry und W. T. Gloor) 395
Bestimmung des Azulens in der Kamille (R. Fischer und H. Resch; H. Kaiser und H. Frey; R. Wasicky; H. Panzer) 395
Bestimmung von Santonin (Y. Jwayama) 396
Nachweis und Bestimmung von Hydraziden des Pyridins (Isonicotinsäurehydrazid) (H. Wojahn; T. Canbäck) 396

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Bestimmung des Fluorgehaltes gesunder und kranker Rinderzähne und Kieferknochen (H. Ballczo und O. Kaufmann). 72
Bestimmung des eiweißgebundenen Jods im Serum J. (J. Moran; W. T. Salter und E. A. McKay). 72
Jodbestimmung in den Schilddrüsen (C. J. Walaszek-Piotrowski und F. C. Koch) 73
Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren im Blut (R. Scarisbrick; J. F. McClendon) 73
Mikrocolorimetrische Bestimmung von Harnstoff (M. Murayama; R. M. Archibald) 74
Bestimmung von Alkohol in biologischen Flüssigkeiten (H. W. Smith) . . 74
Colorimetrische Glucosebestimmung im Blut (F. Rappaport und F. Eichhorn) 74
Schnelle titrimetrische Methode zur Bestimmung des Blutzuckers (F. Rappaport und F. Eichhorn) 75
Synthetische Polyglucose im Blut und Urin (D. D. van Slyke, F. M. Sinex und J. MacMullen) 75
Bestimmung von Glucosamin in Gegenwart von Eiweiß (L. A. Elson und W. T. I. Morgan; R. G. S. Johns und J. R. Marrack; A. Bendich, E. A. Kabat und A. E. Bezer) 76
Photometrische Mikrobestimmung der γ-Globuline des Menschen (A. Saifer und M. C. Zymaris) 76
γ-Globulinbestimmung im menschlichen Serum (A. Saifer, M. C. Zymaris und H. Berger) 76
Mikrobestimmung von Cholesterin in Blutserum (A. E. Sobel, J. Goodman und M. Blau; A. E. Sobel, I. J. Drekter und S. Natelson). 77
17-Ketosteroide (E. R. Cook; N. H. Callow, R. K. Callow und C. W.Emmens) 77
Cortison und verwandte Ketosteroide (W. J. Mader und R. R. Buck). . . 78
Bestimmung des andrenocorticotropen Hormons (ACTH) im Blut (K. L. Sydnor und G. Sayers; E. B. Astwood, M. S. Raben, R. W. Payne und A. B. Grady) 79
Spektrophotometrische Bestimmung von Diäthylstilböstrol und verwandten Östrogenen (C. A. Kelly und A. E. James) 79
Fluorescenzspektrophotometrische Methode zur Bestimmung von Östron und α-Östradiol (B. de Lerma und A. Bompiani; B. de Lerma und A. Bompiani) 79
Photometrische Mikrobestimmung von Kalium im Blutserum mit Hexanitrodiphenylamin (Dipikrylamin) (W. Reimann) 154

Bestimmung des ionisierten Calciums in biologischen Flüssigkeiten (J. Raaflaub; L. Michaelis) 155
Chlorbestimmung im Urin (A. H. Free und M. A. Cook; W. B. Looney, D. C. McGrath und W. A. Thomas) 155
Bestimmung von Gesamteisen und radioaktivem Eisen ^{66}Fe (U. Salera und G. Tamburino; L. Condorelli) 156
Blutalkoholbestimmung nach Widmark (E. Gottwald und G. E. Voigt) . . 156
Unterscheidung von Methyl- und Äthylalkohol in Gemischen (W. Kämpf). 157
Colorimetrische Bestimmung von Milchsäure neben Adrenalin (E.-G. Stenger) 157
Bestimmungsverfahren von Dinitro-o-kresol in biologischen Flüssigkeiten (J. Bruce und R. Mackay; D. G. Harvay und P. L. Bidstrup; D. G. Harvey; J. Bruce und R. Mackay) 157
Bestimmung von Salicylsäure in Serum (G. Ungar, E. Damgaard und W. K. Wong; T. E. Weichselbaum und I. M. Shapiro) 158
Rasche Bestimmung von Salicylat in Serum oder Plasma (J. H. Smith und J. H. Talbot) 158
Bestimmung endständiger Aminosäuren mit freier Carboxylgruppe in Peptiden (E. Waldschmidt-Leitz und K. Gauss; F. Sanger) 158
Bestimmung der Adenosintriphosphorsäure im Blut (R. Wolff und P. Paysant; Lohmann) 158
Bestimmungsmethode des Gesamteiweißgehaltes von Blutserum (W. Seitz und W. Eberhard) 159
Gravimetrische Bestimmung der Serumeiweißkörper (P. Fleury, J. Courtois und R. Eberhard) 159
Colorimetrische Bestimmung von Fibrinogen mit der Biuretreaktion (H. Esser und F. Heinzler) 159
Tocopherol (M. Farber, A. T. Milhorat und H. Rosenkrantz) 160
Bestimmung von Testosteronpropionat (J. J. Madigan, E. E. Zenno und R. Pheasent) 160
Manometrische Bestimmung der Kataloseaktivität (D. Appleman) 160
Druckfehlerberichtigung 160
Zerkleinerungsvorrichtung für biologische Materialien (A. Lazarow und R. A. Portis). Mit 1 Textabbildung 318
Fehlerquelle bei der Mikrobestimmung von Kalium in biologischen Flüssigkeiten (P. Cristol und M. Caron) 319
Abtrennung von Beryllium aus biologischem Material (T. Y. Toribara und P. S. Chen jr.) 319
Quantitative Kohlenoxydbestimmung im Blut (P. Seifert und L. Schmieder; Gettler und Freimuth) 320
Bestimmung von Penicillin mit der Plattenmethode (C. R. Bond) 320
Bestimmung des Gehaltes an Vitamin A in Fischleberölen (H. H. Bagnall und F. G. Stock) 320
Bestimmung von Vitamin A und von Fett in der Fischleber (C. S. M. Pérez und F. M. Ferrando; Wolff) 397
Gleichzeitige colorimetrische Bestimmung von Vitamin A und D (E. V. Rouir; G. Pirlot und E. V. Rouir; B. B. Brattain, R. S. Rasmussen und A. M. Cravath; D. L. Fry, R. E. Nusbaum und H. M. Randall) 397
Tocopherol (C. Domart; H.-G. Schulz; M. Kofler; R. W. Swick und C. A. Baumann; M. L. Quaife und M. Y. Dju; G. Klatskin und D. W. Molander) 338
Bestimmung der 17-Ketosteroide (B. M. Bray; A. Girard und G. Sandelescu; N. B. Talbot, A. M. Butler und E. A. MacLachlan; N. B. Talbot, A. M.

Butler, E. A. MacLachlan und R. N. Jones; W. R. Butt, P. Morris, C. J. O. R. Morris und D. C. Williams; A. S. Zygmuntowicz, M. Wood, E. Christo und N. B. Talbot 400
Ultramikroanalysen des klinischen Laboratoriums (A. E. Sobel und A. Hanok) 457
Polarimetrische Glykogenbestimmung (Hj. Staudinger; W. Sarreither und I. Röckel) 457
Bestimmung von Tyrosin und Tyramin (S. Udenfriend und J. R. Cooper; O. Folin und V. Ciocalten) 457
Perchlorsäurereaktion des Tryptophans (J. W. Keyser) 458
Bestimmung von Natrium in biologischen Flüssigkeiten (B. V. Pisha und D. Speier) 458
Bestimmung von Kupfer in Blut, roten Blutkörperchen und Plasma (C. J. Gubler, M. E. Lahey, H. Ashenbrucker, G. E. Cartwright und M. M. Wintrobe) 459
Kohlenoxydbestimmung im Blut (T. Dalhamn; P. F. Scholander und F. J. W. Roughton; R. Wennesland) 459
Mikrobestimmung von Kohlenoxydhämoglobin (Sh. Akiya und A. Tanimura) 460
Kohlendioxydbestimmung im Plasma (J. H. Kinoshita, J. P. Bunker und P. F. Scholander; P. F. Scholander, L. C. Claff, J. Andrews und D. F. Wallach) 460
Kohlendioxydbestimmung im Serum oder Plasma (A. C. Kibrick, M. R. Ross und S. J. Skupp) 460
Bestimmung des Nichtprotein-Stickstoffs in Blut (E. E. Mandel, M. Gippin und F. L. Jones) 460
Bestimmung der Bromide in Blut und Liquor (W. D. Paul, R. W. Knouse und J. I. Routh; A. Hauptmann; O. Wuth; M. M. Friedmann; S. Katzenelbogen und T. Szarski) 461
Mikrobestimmung von Mangan in biologischem Material (H. Fore und R. A. Morton; E. Kun) 461
Bestimmung von Glucose im Blut (A. S. Monga; G. J. Solomos) 461
Bestimmung von Benzolspuren in Blut (L. Truffert; H. H. Schrenk, S. J. Pearce und W. P. Yant) 462
Bestimmung von Polyvinylpyrrolidon im Blut, Plasma und Urin (F. P. Chinard) 462
Bestimmung der Lipoide im Blut (G. Monasterio und G. Berti) 462
Mikrobestimmung von Sulfonamiden im Blut (M. Herbain) 463
Bestimmung der Arginaseaktivität in Gewebshomogenaten (S. N. Jyer und C. R. Krishna Murti) 463

5. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Beitrag zur Methodik gerichts-chemischer Untersuchungen (H. Jansch und F. X. Mayer; K. Fujiwara) 80
Barbituratnachweis in der forensischen Praxis (H. J. Goldbach und R. Opfer-Schaum; P. Valov; W. Paulus; W. Lang und Stephan; H. Kaiser und W. Lang; H. J. Goldbach und R. Opfer-Schaum; H. Kaiser und W. Lang; Lüdy-Tenger; W. Lang und Stephan) 464
Namen- und Sachverzeichnis 465

Aus dem chemischen Laboratorium der Westinghouse-Gesellschaft, Paris.

Über Mitfällungserscheinungen bei gravimetrischen Bestimmungen mit Kupferron.

Von

EKKEHARD GASTINGER.

(Eingegangen am 27. März 1953.)

Bei gravimetrischen Bestimmungen von Gallium neben Aluminium mit Kupferron nach der von BRUKL und MOSER[1] angegebenen Methode ergab sich, daß die Galliumwerte durch Mitfällung des Aluminiums stets zu hoch ausfielen. Orientierende Versuche zeigten, daß solche Störungen auch bei anderen Trennungen eintraten, sobald man mit Kupferron fällte. Es erschien also wahrscheinlich, daß die durch Kupferron erzeugten Niederschläge besonders befähigt sind, Fremd-Ionen mitzureißen. Das ist bei genauen Analysen sehr störend und im Falle des Kupferrons deswegen bedauerlich, weil gerade durch dieses Fällungsmittel Trennungen ermöglicht werden, die sonst wegen der großen Ähnlichkeit des chemischen Verhaltens der zu trennenden Elemente nur schwer durchzuführen sind (so z. B. die eingangs erwähnte Ga-Al-Trennung). Der Zweck der vorliegenden Untersuchung war also, die Vorgänge bei der Fällung mit Kupferron aufzuklären, um vielleicht auf diese Weise Bedingungen zu finden, unter denen die störenden Mitfällungen unterdrückt werden.

Versuche und Versuchsergebnisse.

1. Reagenzien.

Soweit nicht besonders vermerkt ist, wurden nur analysenreine Reagenzien der Fa. Merck-Darmstadt ohne zusätzliche Reinigung benützt. Die verwendeten Lösungen waren folgende:

a) Aluminiumsulfatlösung in 5 n Schwefelsäure: 1 ml der Lösung enthielt 20,4 mg Al. Die Lösung wurde durch Auflösen einer genau gewogenen Menge reinsten Metalles (99,999%ig, aus dem Aluminiumwerk Bitterfeld) in der entsprechenden Menge Schwefelsäure bekannter Konzentration bereitet.

b) Galliumsulfatlösung in 1 n Schwefelsäure: 1 ml enthielt 2,28 mg Ga. Zur Herstellung der Lösung wurde eine genau eingewogene Menge reinsten Metalles (aus den Vereinigten Chemischen Werken Leopoldshall) in einem kleinen Porzellantiegel mit einigen ml eines Gemisches gleicher Teile konzentrierter Schwefelsäure und konzentrierter Salpetersäure unter gelindem Erwärmen gelöst. Dann wurde die Lösung zur Trockene eingedampft und im Luftbad bis zur Vertreibung der SO_3-Dämpfe erhitzt. Das so erhaltene $Ga_2(SO_4)_3$ wurde in 1 n Schwefelsäure im Meßkolben gelöst.

c) Zinksulfatlösung in Wasser: 1 ml enthielt 33,1 mg Zn. Die Lösung wurde durch Auflösen des Salzes und nachträgliche Analyse hergestellt.

d) 5%ige Kupferronlösung in Wasser (0,322 Mole/l): Diese Konzentration ist in der analytischen Praxis üblich. Zur Herstellung der Lösung wurde das käufliche Präparat im bedeckten Wägegläschen schnell abgewogen und im Meßkolben gelöst.

2. Analysenmethoden.

Die mit Kupferron erhaltenen Niederschläge wurden nach dem Abfiltrieren und Waschen sorgfältig verascht, geglüht und die erhaltenen Oxyde als solche gewogen. Kupferron (bzw. Nitrosophenylhydroxylamin) wurde spektralphotometrisch mit Hilfe des Ferrikomplexes bestimmt[2]. Die optischen Messungen wurden mit dem Pulfrich-Photometer von Zeiss ausgeführt, wobei als Lichtquelle eine Hagephot-Lampe derselben Firma diente.

3. Allgemeine Bemerkungen zur Fällung mit Kupferron.

Kupferron ist das Ammoniumsalz des Nitrosophenylhydroxylamins $C_6H_5O(NO)OH$, welches den Charakter einer Säure hat, deren Dissoziationskonstante nach Hantzsch[3] bei 0° C 5,7 . 10^{-6} beträgt. Die Verbindung bildet im freien Zustande weiße, in Wasser und verdünnten Mineralsäuren sehr schwer lösliche Kristallnadeln[4]. Das Ammoniumsalz ist in Wasser leicht löslich. Seine Verwendung für Trennungen in der analytischen Chemie beruht auf der Tatsache, daß die Metallderivate des Nitrosophenylhydroxylamins starke Unterschiede bezüglich ihrer Löslichkeit in Säuren zeigen. Daher werden Fällungen mit Kupferron in mehr oder minder stark sauren Lösungen vorgenommen. Gießt man nun in eine saure Metallsalzlösung eine wäßrige Kupferronlösung ein, so laufen zwei Fällungsvorgänge nebeneinander ab: Es fällt einerseits das entsprechende Salz des Nitrosophenylhydroxylamins aus, andererseits setzt die vorhandene Mineralsäure aus dem Kupferron das ebenfalls schwer lösliche Nitrosophenylhydroxylamin in Freiheit. Somit entsteht keine reine Fällung, sondern ein Gemenge des freien Nitrosophenylhydroxylamins und seines Metallsalzes. Die Tatsache, daß Kupferron keine formelreinen Niederschläge gibt, ist in der analytischen Chemie schon lange bekannt und mit ein Grund, daß man vor dem Wägen zu den entsprechenden Metalloxyden verglühen muß[5]. Es wurde angenommen, daß das gleichzeitig mit ausfallende Nitrosophenylhydroxylamin die starken Mitfällungserscheinungen verursacht. Bis jetzt waren keine Angaben über die tatsächliche Zusammensetzung der durch Kupferron erzeugten Niederschläge gemacht worden, und es erschien wichtig, zunächst diese Frage zu studieren. Dafür war es aber notwendig, die Löslichkeit von Nitrosophenylhydroxylamin in verdünnten Säuren wenigstens größenordnungsmäßig zu kennen.

4. Löslichkeit von Nitrosophenylhydroxylamin in verdünnter Schwefelsäure.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden im vorliegenden Falle wegen der großen Zersetzlichkeit des Nitrosophenylhydroxylamins in der Weise vorgenommen, daß zu einer bestimmten Menge Schwefelsäure bekannter Konzentration unter Umrühren ein bestimmtes Volumen 5%iger Kupferronlösung in einem Gusse hinzugefügt

wurde. Die Flüssigkeitsmengen waren so bemessen, daß das Endvolumen immer 100 ml betrug. Dabei zeigte sich, daß bei allen Säurekonzentrationen selbst bei geringen Zusätzen von Kupferronlösung an der Eintrittsstelle die weißen Kristalle des Nitrosophenylhydroxylamins ausfielen, die sich aber beim Umrühren sofort wieder auflösten. Beim Zusetzen größerer Kupferronmengen blieb aber die Fällung trotz Umrührens bestehen, indem offenbar die Sättigungskonzentration der Lösung erreicht war. Es wurde also nach dem Zusetzen von Kupferron noch 3 min gerührt

Tabelle 1. *Löslichkeit von Nitrosophenylhydroxylamin in verdünnter Schwefelsäure, Lösungsvolumen 100 ml.*

Versuch Nr.	Konz. der Lösung an H_2SO_4	Nitrosophenylhydroxylamin				Differenz zwischen angew. und gefundener Menge in g	Bemerkung
		angew. Menge g	im Filtrat gefunden g	im Rückstand gefunden g	Gesamtmenge gefunden g		
1	4 n	0,13	0,13	—	0,13	± 0,00	keine Fällung
2	4 n	0,22	0,18	—	0,18	— 0,04	keine Fällung
3	4 n	0,45	0,25	0,16	0,41	— 0,04	Fällung
4	4 n	0,67	0,20	0,39	0,59	— 0,08	Fällung
5	4 n	1,34	0,19	1,20	1,39	+ 0,05	Fällung
6	2 n	0,22	0,18	—	0,18	— 0,04	keine Fällung
7	2 n	0,31	0,29	—	0,29	— 0,02	keine Fällung
8	2 n	0,45	0,36	0,07	0,43	— 0,02	Fällung
9	2 n	0,67	0,28	0,30	0,58	— 0,09	Fällung
10	2 n	1,34	0,27	1,00	1,27	— 0,07	Fällung
11	1 n	0,22	0,19	—	0,19	— 0,03	keine Fällung
12	1 n	0,36	0,33	—	0,33	— 0,03	keine Fällung
13	1 n	0,45	0,43	—	0,43	— 0,02	keine Fällung
14	1 n	1,34	0,25	1,07	1,32	— 0,02	Fällung
15	1 n	1,78	0,24	1.39	1,63	— 0,15	Fällung
16	0,5 n	0,31	0,25	—	0,25	— 0,06	keine Fällung
17	0,5 n	0,45	0,41	—	0,41	— 0,04	keine Fällung
18	0,5 n	0,70	0,60	0,08	0,68	— 0,02	Fällung
19	0,5 n	1,34	0,25	1,00	1,25	— 0,09	Fällung
20	0,5 n	1,78	0,27	1,43	1,70	— 0,08	Fällung
21	0,1 n	0,31	0,25	—	0,25	— 0,06	keine Fällung
22	0,1 n	0,45	0,41	—	0,41	— 0,04	keine Fällung
23	0,1 n	0,81	0,73	0,07	0,80	— 0,01	Fällung
24	0,1 n	1,34	0,26	1,01	1,27	— 0,07	Fällung
25	0,1 n	1,78	0,25	1,41	1,66	— 0,12	Fällung

und dann das ausgeschiedene Nitrosophenylhydroxylamin rasch unter Absaugen von der Lösung abfiltriert. Das Filtrat wurde sofort in einen Meßkolben gespült und ein entsprechender Teil analysiert. Gleichzeitig wurde durch eine Hilfskraft der Rückstand vom Filter durch Auftropfen von Ammoniak gelöst und dabei in einen Meßkolben gespült und diese Lösung ebenfalls sofort analysiert. Die Vorbereitung der Lösungen und das Photometrieren mußten mit größter Geschwindigkeit

geschehen, um große Fehler infolge der Zersetzlichkeit des Nitrosophenylhydroxylamins zu vermeiden. Die Genauigkeit der Methode ist nicht sehr groß, aber den vorliegenden Ansprüchen genügend.

Es wurden 5 Versuchsreihen bei Zimmertemperatur in 4 n, 2 n, 1 n, 0,5 n und 0,1 n Schwefelsäure durchgeführt. Bezüglich der Konzentration der Schwefelsäure ist folgendes zu sagen: Fügt man zu einer bestimmten Menge verdünnter Säure wäßrige Kupferronlösung, so werden durch das ausfallende Nitrosophenylhydroxylamin von dem Augenblicke an, wo die Lösung daran gesättigt ist, H^+-Ionen weggefangen und bei weiterem Zusatz von Kupferronlösung nimmt die Acidität mehr und mehr ab. Dieser Tatsache wurde bei den folgenden Versuchen Rechnung getragen, indem die Menge der Schwefelsäure so gewählt wurde, daß innerhalb einer Versuchsreihe trotz verschiedener Zusätze von Kupferronlösung die Säurekonzentration im Endvolumen dieselbe war. Die Versuchsergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Aus der Tab. 1 kann man folgendes entnehmen: Wurden kleine Mengen Kupferron zugesetzt, so löst sich das ausgeschiedene Nitrosophenylhydroxylamin wieder auf. Das geht so lange, bis die Lösung gesättigt ist. Von da ab fällt alles zugefügte Kupferron als Nitrosophenylhydroxylamin wieder aus; der Gehalt in der Lösung bleibt konstant wie es einer gesättigten Lösung entspricht. Infolge der unvermeidlichen Zersetzung streuen die Werte stark, man kann aber mit hinreichender Genauigkeit aus der Tab. 1 die Mengen von Nitrosophenylhydroxylamin ablesen, die in 100 ml Schwefelsäure bestimmter Stärke löslich sind. Es sind dies die Werte, wo die Fällung eben beginnt. Sie sind wegen ihrer Wichtigkeit für den Analytiker in Tab. 2 zusammengestellt. In der letzten Rubrik befinden sich die dieser Mengen Nitrosophenylhydroxylamin entsprechenden Mengen 5%iger Kupferronlösung. Man kann also z. B. zu 100 ml 2 n Schwefelsäure 7 ml einer 5%igen Kupferronlösung zugeben, ohne eine beim Umrühren der Lösung bestehen bleibende Fällung von Nitrosophenylhydroxylamin zu erzeugen.

Tabelle 2. *Löslichkeit von Nitrosophenylhydroxylamin in 100 ml verdünnter Schwefelsäure* (bei Zimmertemperatur).

Versuch Nr.	H_2SO_4-Konzentration	mg Nitrosophenylhydroxylamin, löslich in 100 ml Säure	ml 5%ige Kupferronlösung
1	4 n	200	4
2	2 n	350	7
3	1 n	500	10
4	0,5 n	600	12
5	0,1 n	750	15

Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, daß bei diesen Versuchen eigentlich die Löslichkeit von Nitrosophenylhydroxylamin in schwefelsaurer Ammoniumsulfatlösung bestimmt wurde.

5. Zusammensetzung der durch Kupferron erzeugten Niederschläge.

Zur Aufklärung dieser Frage eignet sich am besten das Galliumsalz des Nitrosophenylhydroxylamins. Diese Verbindung fällt aus mineralsauren Galliumsalzlösungen auf Zusatz von überschüssiger Kupferronlösung aus[1] und ist in Ammoniak leicht löslich, indem sich ein komplexes Galliumsalz und wieder Kupferron bilden[6]. Die Lösung ist farblos, und da Ga^{3+}-Ionen bei der spektralphotometrischen Bestimmung des Nitrosophenylhydroxylamins nicht stören, kann auf diese Weise dessen Konzentration in der Lösung bestimmt werden. 5 ml Galliumsulfatlösung wurden mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und mit 7 ml 5%iger Kupferronlösung unter Eiskühlung gefällt. Das Volumen nach beendeter Fällung betrug 100 ml, die Lösung war bezüglich ihres Säuregehaltes 2 n. Das gefällte Nitrosophenylhydroxylamingallium wurde mit 10 ml konzentriertem Ammoniak vom Filter gelöst, in einen Meßkolben gespült und nach dem Auffüllen in einem abgemessenen Teil der Lösung Nitrosophenylhydroxylamin bestimmt. Die Versuche wurden in 1 n und 0,1 n Schwefelsäure wiederholt. Es wurden immer 11,25 mg Ga gefällt. Nimmt man an, daß der Niederschlag genau der Formel $[C_6H_5N(NO)O]_3Ga$ entspricht, so müßte man 67,1 mg Nitrosophenylhydroxylamin in der Lösung wiederfinden, und 75,4 mg Kupferron würden zur Fällung ausreichen. Tatsächlich wurden aber bei jedem Versuch 350 mg Kupferron zur Fällung verwendet. Nach Tab. 2 müßte das ganze zunächst ausgeschiedene Nitrosophenylhydroxylamin beim Umrühren wieder in Lösung gehen und die Niederschläge müßten formelrein ausfallen. Bei ihrer Analyse zeigte sich aber, daß sie um so größere Mengen Nitrosophenylhydroxylamin enthielten je höher der Säuregehalt der Lösung war (Tab. 3).

Tabelle 3. *Zusammensetzung der durch Kupferron erzeugten Niederschläge.*

Versuch Nr.	Acidität der Lösung	Nitrosophenylhydroxylamin	
		Menge gefunden im Niederschlag in mg	Überschuß gefunden im Niederschlag in mg
1	2 n H_2SO_4	176	109
2	1 n H_2SO_4	148	81
3	0,1 n H_2SO_4	76	9

Es fiel also gleichzeitig mit dem Ga-Salz freies Nitrosophenylhydroxylamin aus, welches auch beim Umrühren nicht wieder in Lösung ging, obwohl die Sättigungskonzentration noch nicht erreicht war. Offenbar waren die einzelnen Kristalle des ausgefällten Nitrosophenylhydroxylamins von dem schwerlöslichen Ga-Salz überzogen und konnten daher nicht mehr in Lösung gebracht werden.

Um zu untersuchen, ob und in welchem Maße das ausfallende Nitrosophenylhydroxylamin Begleitstoffe, besonders Metall-Ionen mitreißt, waren zunächst Bestimmungen der Lösungs- und Zersetzungsgeschwindigkeit von Nitrosophenylhydroxylamin in verdünnten Mineralsäuren notwendig.

6. Lösungs- und Zersetzungsgeschwindigkeit von Nitrosophenylhydroxylamin.

Es wurden im Prinzip die gleichen Versuche durchgeführt wie sie zur Bestimmung der Löslichkeit dienten. Nur wurde stets dieselbe Menge Kupferronlösung im Überschuß zur verdünnten Schwefelsäure zugesetzt, so daß auf jeden Fall eine Fällung von Nitrosophenylhydroxylamin entstand. Die ausgefällten Kristalle wurden einige Zeit gerührt, dann abfiltriert und im Rückstand sowie in der Lösung der Gehalt an Nitrosophenylhydroxylamin bestimmt (Tab. 4).

Tabelle 4. *Lösungsgeschwindigkeit von Nitrosophenylhydroxylamin in verdünnter Schwefelsäure* (bei Zimmertemperatur), Lösungsvolumen: 100 ml, angewendete Menge Nitrosophenylhydroxylamin: 0,89 g.

Versuch Nr.	H_2SO_4-Konzentration	Rührdauer in min	Nitrosophenylhydroxylamin					Lösungsgeschwindigkeit g/min
			gef. Menge im Rückstand g	gefund. Menge i. Filtrat g	gef. Gesamtmenge g	Differenz zwischen gef. und angew. Menge g	Gelöste Menge g	
1	4 n	—	0,63	0,23	0.86	0,03	—	
2	4 n	3	0,58	0,26	0,84	— 0,05	0,05	0,018
3	4 n	6	0,50	0,31	0,81	— 0,08	0,13	0,013
4	4 n	9	0,40	0,39	0,79	— 0,10	0,23	0,011
5	2 n	—	0,56	0,30	0,86	— 0,03	—	—
6	2 n	3	0,48	0,25	0,83	— 0,06	0,08	0,020
7	2 n	6	0,48	0,34	0,82	— 0,07	0,08	0,022
8	2 n	9	0,30	0,51	0,81	— 0,08	0,23	0,013
9	1 n	—	0,61	0,25	0,86	— 0,03	—	—
10	1 n	3	0,52	0,31	0,83	— 0,06	0,09	0,020
11	1 n	6	0,38	0,38	0,76	— 0,13	0,23	0,020
12	1 n	9	0,35	0,44	0,79	— 0,10	0,26	0,013
13	0,5 n	—	0,51	0,38	0,89	± 0,00	—	—
14	0,5 n	3	0,44	0,43	0,87	— 0,02	0,07	0,006
15	0,5 n	6	0,33	0,48	0,81	— 0,08	0,18	0,013
16	0,5 n	9	0,29	0,50	0,79	— 0,10	0,22	0,011
17	0,1 n	—	0,47	0,41	0,88	— 0,01	—	—
18	0,1 n	3	0,39	0,48	0,87	— 0,02	0,08	0,006
19	0,1 n	6	0,29	0,51	0,80	— 0,09	0,18	0,015
20	0,1 n	9	0,23	0,55	0,78	— 0,11	0,24	0,012

Aus Tab. 4 folgt, daß die Auflösungsgeschwindigkeit des ausgefällten Nitrosophenylhydroxylamins unter den angegebenen Bedingungen von der Säurekonzentration praktisch unabhängig ist. Sie beträgt im Mittel 14 mg/min. Die Werte der Tab. 4 streuen stark, die Genauigkeit der Methode reicht für genauere Messungen nicht aus. Die in Lösung gegangene Menge Nitrosophenylhydroxylamin findet man bis auf einen bestimmten Rest im Filtrat wieder. Dieser Rest ist durch die Differenz zwischen angewendeter und insgesamt wiedergefundener Menge Nitrosophenylhydroxylamin gegeben und verdankt seine Existenz zweifellos der Zersetzung eines Teiles des gelösten Nitrosophenylhydroxylamins. Die Filtrate waren tatsächlich durch Nitrosobenzol grün gefärbt. Für den Analytiker ist jedenfalls das Ergebnis wichtig, daß der Gehalt der Lösung an Nitrosophenylhydroxylamin praktisch konstant bleibt, solange festes Nitrosophenylhydroxylamin vorhanden ist.

Um Angaben über die Zersetzungsgeschwindigkeit des gelösten Nitrosophenylhydroxylamins zu erhalten, wurden folgende Versuche durchgeführt. Zu einer bestimmten Menge verdünnter Schwefelsäure bekannter Konzentration wurde wäßrige Kupferronlösung im Unterschuß zugegeben, so daß sich das ursprünglich ausgefällte Nitrosophenylhydroxylamin beim Umrühren sofort wieder auflöste. Die Lösungen wurden sofort nach ihrer Herstellung sowie nach verschieden langen

Tabelle 5. *Zersetzungsgeschwindigkeit von Nitrosophenylhydroxylamin in verdünnter Schwefelsäure* (bei Zimmertemperatur). Angewendete Menge Nitrosophenylhydroxylamin: 0,22 g, Lösungsvolumen: 100 ml.

Versuch Nr.	H_2SO_4-Konzentration	Rührdauer min	gefundene Menge Nitrosoph. g	zersetzte Menge Nitrosoph. g	Zersetzungsgeschwindigkeit g/min
1	4 n	—	0,21	0,01	—
2	4 n	3	0,15	0,07	0,020
3	4 n	6	0,13	0,09	0,015
4	4 n	9	0,10	0,12	0,013
5	2 n	—	0,21	0,01	—
6	2 n	3	0,15	0,07	0,020
7	2 n	6	0,12	0,10	0,017
8	2 n	9	0,09	0,13	0,014
9	1 n	—	0,21	0,01	—
10	1 n	3	0,14	0,08	0,027
11	1 n	6	0,09	0,13	0,022
12	1 n	9	0,08	0,14	0,016
13	0,1 n	—	0,21	0,01	—
14	0,1 n	3	0,13	0,09	0,030
15	0,1 n	6	0,11	0,11	0,018
16	0,1 n	9	0,09	0,13	0,015

Rührzeiten analysiert (Tab. 5). Wegen der unvermeidlichen Zersetzungserscheinungen streuen auch hier die Werte stark, doch kann man mit hinreichender Genauigkeit der Tab. 5 entnehmen, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit des gelösten Nitrosophenylhydroxylamins unabhängig von der Säurekonzentration und praktisch konstant ist. Sie beträgt 19 mg/min und ist somit von derselben Größenordnung wie die Lösungsgeschwindigkeit.

7. Adsorption von Metall-Ionen an Nitrosophenylhydroxylamin.

Die bisherigen Versuchsergebnisse deuten darauf hin, daß beim Eingießen von wäßriger Kupferronlösung in saure Metallsalzlösungen gleichzeitig das freie Nitrosophenylhydroxylamin und das entsprechende Komplexsalz ausfallen. Ist dieses schwerlöslich, so schützt es die darunter befindlichen Kristalle des Nitrosophenylhydroxylamins vor der Auflösung auch wenn die Lösung, in der die Fällung stattfindet, noch nicht an letzterem gesättigt ist. Aber selbst, wenn sich in der Lösung Metall-Ionen befinden, die mit Nitrosophenylhydroxylamin keine schwerlöslichen Komplexsalze bilden, ist das ausfallende Nitrosophenylhydroxylamin befähigt, diese Ionen zu adsorbieren und mitzureißen. Dabei bilden sich selbst in verhältnismäßig konzentrierten Säuren stabile Adsorptionsverbindungen. Um diesen Effekt zu studieren, wurden systematische Mitfällungsversuche mit Zn und Al vorgenommen.

Zunächst war es notwendig, die Fällungsbedingungen von Zn und Al genau festzulegen. Pinkus und Martin[7] geben an, aus sehr konzentrierten Zinksalzlösungen mit Kupferron Fällung erhalten zu haben. Nach eigenen Versuchen kann man in 1 m Zinksulfatlösung mit 5%iger Kupferronlösung auch ohne Säuren noch keinen Niederschlag erzeugen. Es wurden in dieser Richtung keine weiteren Versuche mehr unternommen. Zum Studium der Fällungsbedingungen bei Aluminium wurden genau abgemessene Mengen schwefelsaurer Aluminiumsulfatlösung mit einem berechneten Volumen verdünnter Schwefelsäure bekannten Gehaltes und danach mit einer bestimmten Menge 5%iger Kupferronlösung versetzt, so daß das Endvolumen immer 200 ml betrug und die Lösung je nach Versuch bezüglich der Säurekonzentration 0,1, 0,01 oder 0,001 n war. Der Niederschlag wurde unter schwachem Saugen durch ein gehärtetes Filter abfiltriert, mit 0,001 n H_2SO_4, die im Liter 2,5 g Kupferron gelöst enthielt, gewaschen, in einem gewogenen Porzellantiegel verascht, zu Al_2O_3 verglüht und gewogen. Bei allen Versuchen wurden 38,6 mg Al_2O_3 angewendet, zu dessen Fällung nach der Formel $[C_6H_5N(NO)O]_3$ Al 0,355 g Kupferron notwendig wären. Die Versuchsbedingungen waren immer so gewählt, daß die Lösung am Ende der Fällung nicht an Nitrosophenylhydroxylamin gesättigt war (Tab. 6).

Wie schon PINKUS und MARTIN[7] feststellten, kann Al mit Kupferron nicht quantitativ gefällt werden, wenn die Säurekonzentration stärker als 0,01 n ist. Bei Anwendung von 0,01 n Säure sind die Filtrate erst dann klar, wenn ein doppelter Überschuß an Fällungsmittel genommen wird. Wie sich aber zeigte, kann man sofort klare Filtrate erhalten, wenn man der Lösung vor der Fällung etwas Ammoniumsulfat zusetzt. Aus Tab. 6 geht hervor, daß die Fällung in 0,1 n Säure nicht vollständig ist und daß die Menge des Niederschlages mit der Menge des zugesetzten Kupferrons wächst, indem das ausgeschiedene Nitrosophenylhydroxylamin durch Adsorption erhebliche Mengen von Al^{3+}-Ionen mitreißt. In Lösungen einer n Schwefelsäure entsprechenden Acidität findet überhaupt keine Fällung mehr statt.

Tabelle 6. *Fällung von Aluminium.*

Versuch Nr.	Säurekonz.- (Normalität)	angew. Menge Kupferron in g	gefund. Menge Al_2O_3 in mg	Differenz in mg	Filtrat
1	0,1	0,36	7,9	—30,7	trüb
2	0,01	0,36	38,5	— 0,1	trüb
3	0,001	0,36	38,6	± 0,0	klar
4	0,1	0,45	14,8	—15,8	trüb
5	0,01	0,45	39,0	+ 0,4	trüb
6	0,001	0,45	38,5	± 0,0	klar
7	0,1	0,60	22,0	—16,6	trüb
8	0,01	0,60	38,4	— 0,2	trüb
9	0,001	0,60	38,6	± 0,0	klar
10	0,1	0,75	27,3	—11,3	trüb
11	0,01	0,75	38,4	— 0,2	trüb
12	0,001	0,75	38,6	± 0,0	klar
13	0,1	0,90	36,2	— 2,4	trüb
14	0,01	0,90	39,0	+ 0,4	trüb
15	0,001	0,90	38,8	+ 0,2	klar

Um zahlenmäßige Angaben der Mitfällung von Al zu erhalten, wurden folgende Versuche unternommen: In einer schwefelsauren Aluminiumsulfatlösung wird durch Eingießen von 5%iger Kupferronlösung eine Fällung von freiem Nitrosophenylhydroxylamin erzeugt. Diese wird unter schwachem Saugen durch ein gehärtetes Papierfilter filtriert, das Filter samt Niederschlag in einem gewogenen Porzellantiegel verascht, geglüht und der Rückstand gewogen. Das Volumen nach der Fällung betrug immer 100 ml und die Endkonzentration der Schwefelsäure war 1,5 n, die Endkonzentration an Metall entsprach 1 g Metall. Die Niederschläge wurden je nach Versuch entweder sofort filtriert oder erst 30 min stehen gelassen. Da die Versuche den Zweck hatten, die Menge des vom ausfallenden Nitrosophenylhydroxylamin mitgerissenen Metalls festzustellen, so wurde bei den meisten Versuchen nicht gewaschen. In diesen Fällen mußte aber dann durch Blindversuche die Menge des im Filter mechanisch festgehaltenen Metallsalzes bestimmt werden und von den Auswaagen als Korrekturwert abgezogen werden. Bei den Versuchen,

bei denen der Niederschlag gewaschen wurde, wurden die Auswaagen nicht korrigiert. Die Waschflüssigkeit war 0,1 n Schwefelsäure, welche 2,5 g Kupferron je Liter gelöst enthielt. Bei einzelnen Versuchen wurde wegen der leichteren Filtrierbarkeit des Niederschlages der Lösung vor der Fällung 5 g Ammoniumsulfat zugesetzt. Dieselben Versuche wie zur Bestimmung der Mitfällung des Aluminiums wurden mit Zinksulfatlösung durchgeführt. Die Versuchsresultate sind in den Tab. 7 und 8 zusammengestellt.

Tabelle 7. *Mitfällung von Aluminium.*
Al-Konzentration: 1890 mg Al_2O_3 in 100 ml, Endvolumen: 100 ml, H_2SO_4-Konzentration: 1,5 n.

Versuch Nr.	angew. Menge Kupferron g	ausgefällte Menge Nitrosophenylhydr. g	gefund. Menge Al_2O_3 mg	Bemerkungen
1	0,35	—	10,9	sofort filtriert
2	0,50	0,07	18,4	„ „
3	0,75	0,29	31,8	„ „
4	1,00	0,50	60,3	„ „
5	0,35	—	15,4	nach 30 min filtriert
6	0,50	0,07	27,3	„ 30 „ „
7	0,75	0,29	42,8	„ 30 „ „
8	1,00	0,50	86,3	„ 30 „ „
9	0,75	0,29	39,2	sofort filtriert } mit
10	1,50	0,58	98,2	„ „ } Ammonium-
11	0,75	0,29	38,8	nach 30 min filtriert } sulfat-
12	1,50	0,58	104,5	„ 30 „ „ } zusatz
13	0,50	0,07	8,7	sofort filtriert 5 mal gewaschen
14	0,50	0,07	0,4	„ „ 10 „ „
15	0,50	0,07	7,4	„ „ 20 „ „
16	0,50	0,07	5,5	nach 30 min filtriert 5 mal gewasch.
17	0,50	0,07	5,0	„ 30 „ „ 10 „ „
18	0,50	0,07	2,1	„ 30 „ „ 20 „ „

Die Werte in den Tab. 7 und 8 sind nicht sehr genau, denn die Fällungen verharzen infolge Zersetzung schnell und schließen dann Lösungsreste ein, die sich nicht mehr auswaschen lassen. Dessenungeachtet kann man ein gutes Bild von der Größenordnung der Mitfällung gewinnen. Metalle wie Zn und Al die in 1 n Säure keine Fällung mit Kupferron geben, fallen in erheblichem Maße mit Nitrosophenylhydroxylamin, selbst wenn die Säure 1,5 n ist. Die Menge des mitausgefällten Metalles steigt mit der Menge des ausfallenden Nitrosophenylhydroxylamins, aber nicht im selben Maße. Die Niederschläge lassen sich kaum vollkommen auswaschen. Das hat seinen Grund einerseits in der verhältnismäßig großen Stabilität der gebildeten Adsorptionsverbindungen, andererseits in der Verharzung der Niederschläge. Sind gleichzeitig Metall-Ionen in der Lösung, welche

mit Nitrosophenylhydroxylamin schwerlösliche Komplexe bilden, dann sind die Mitfällungserscheinungen noch stärker, weil dann die Kristalle des schwerlöslichen Komplexsalzes die Kristalle des gleichzeitig ausgefallenen Nitrosophenylhydroxylamins vor der Einwirkung der Lösung und auch der Waschflüssigkeit schützen. Ammoniumsulfat ist auf die Mitfällung und auf das Auswaschen ohne Einfluß, begünstigt aber die Fällung bzw. die Ausflockung des Niederschlages.

Tabelle 8. *Mitfällung von Zink.*
Zn-Konzentration: 1250 mg ZnO in 100 ml, Endvolumen: 100 ml, H_2SO_4-Konzentration: 1,5 n.

Versuch Nr.	angew. Menge Kupferron g	ausgef. Menge Nitrosophenylhydr. g	gefund. Menge ZnO mg	Bemerkungen
1	0,35	—	3,5	sofort filtriert
2	0,50	0,07	5,6	„ „
3	0,75	0,29	17,4	„ „
4	1,00	0,50	26,2	„ „
5	0,35	—	3,4	nach 30 min filtriert
6	0,50	0,07	13,6	„ 30 „ „
7	0,75	0,29	18,0	„ 30 „ „
8	1,00	0,50	13,4	„ 30 „ „
9	0,50	0,07	12,5	sofort filtriert } mit
10	1,00	0,50	38,5	„ „ } Ammonium-
11	0,50	0,07	10,0	nach 30 min filtriert } sulfat
12	1,00	0,50	37,3	„ 30 „ „ } zusatz
13	0,50	0,07	6,3	sofort filtriert 5mal gewaschen
14	0,50	0,07	2,6	„ „ 10 „ „
15	0,50	0,07	1,3	„ „ 20 „ „
16	0,50	0,07	9,2	nach 30 min filtriert 5mal gewasch.
17	0,50	0,07	2,6	„ 30 „ „ 10 „ „
18	0,50	0,07	1,4	„ 30 „ „ 20 „ „

Aus den Tab. 7 und 8 ist zu entnehmen, daß die Mitfällung um so stärker ist, je weniger löslich das Komplexsalz ist, welches das mitgerissene Metall-Ion mit Nitrosophenylhydroxylamin bildet. Da die Löslichkeit der Komplexe des Nitrosophenylhydroxylamins in Säuren mit der in Wasser ungefähr parallel geht, so kann man aus der Löslichkeit in Wasser abschätzen, welches Metall mehr oder weniger mitgefällt wird. Daher sei eine von PINKUS und MARTIN[7] aufgestellte Tabelle der Löslichkeiten der Metallderivate des Nitrosophenylhydroxylamins wiedergegeben (Tab. 9).

Entsprechend den Werten der Tab. 9 und nach den Ergebnissen der eigenen Versuche ist z. B. Al in schwach sauren Lösungen mit Kupferron

noch fällbar, Zn dagegen selbst in neutralen Lösungen nur bei sehr hohen Konzentrationen. Dementsprechend ist auch die Mitfällung von Al weit stärker als von Zn und kann bei großem Überschuß von Nitrosophenylhydroxylamin so stark werden, daß Al auch aus verhältnismäßig sauren Lösungen quantitativ mitgerissen wird.

Tabelle 9. *Löslichkeit verschiedener Komplexsalze des Nitrosophenylhydroxylamins in Wasser bei 18° C in mg/l.*

Fe^{III}	0,02	Zn	32	Cu	0,7
Ni	52	Sn^{IV}	2,4	Co	77
Al	0,9	Ag	100	Bi	8,4
Cr	>150	Sn^{II}	4,7	Mn	>150
Sb^{III}	5,5	As^{III}	>150	Pb	25
As^{V}	>150	Cd	40	Sb^{V}	>150

Daß die hier geschilderten Mitfällungserscheinungen tatsächlich auf Adsorption und nicht nur auf Occlusion beruhen geht aus folgenden Versuchen hervor: Es wurde in verdünnter Schwefelsäure erst durch Eingießen von überschüssiger Kupferronlösung eine beständige Fällung von Nitrosophenylhydroxylamin erzeugt und dann erst unter Umrühren eine bestimmte Menge Aluminiumsulfatlösung hinzu gefügt. Das Endvolumen betrug immer 100 ml, die Endkonzentration der Schwefelsäure war immer 1,5 n, die Konzentration an Al_2O_3 betrug bei allen Versuchen 1,89 g/100 ml. Die Versuchsbedingungen waren also dieselben wie in Tab. 7. In Tab. 10 sind die Resultate zusammengefaßt.

Tabelle 10. *Adsorption von Al^{3+}-Ionen an Nitrosophenylhydroxylamin* (bei Zimmertemperatur).
Al_2O_3-Konzentration: 1890 mg in 100 ml. Endvolumen: 100 ml. H_2SO_4-Konzentration: 1,5 n.

Versuch Nr.	angew. Menge Kupferon in g	ausgefällte Menge Nitrosophenylhydroxylamin in g	Al_2O_3 gefunden in mg	Bemerkungen
1	0,35	—	—	sofort filtriert
2	0,50	0,12	19,7	„ „
3	0,75	0,29	28,2	„ „
4	1,00	0,30	32,9	„ „
5	0,35	—	—	nach 30 min filtriert
6	0,50	0,7	14,5	„ 30 „ „
7	0,75	0,29	29,6	„ 30 „ „
8	1,00	0,50	33,1	„ 30 „ „

Die mitgefällten Mengen Al sind von derselben Größenordnung wie früher. Die Versuche wurden wiederholt, nur wurde die Metall-Ionenkonzentration und die Acidität variiert (Tab. 11). Die Fällungen wurden sofort filtriert.

Die Menge des mitgefällten Metalles ist dessen Konzentration in der Lösung annähernd proportional. Im Einklang mit den früheren Ergebnissen steigt die Mitfällung mit Abnahme der Konzentration der Säure an.

Tabelle 11. *Mitfällung von Al mit Nitrosophenylhydroxylamin in Abhängigkeit von der Al^{3+}-Ionenkonzentration und der Acidität der Lösung* (bei Zimmertemperatur).

Versuch Nr.	H_2SO_4-Konzentration	angew. Menge Al_2O_3 in mg/100 ml	angew. Menge Kupferron in g	ausgef. Menge Nitrosophenylhydroxylamin in g	gefund. Menge Al_2O_3 in mg
1	0,15 n	189	0,05	0,044	25,2
2	0,15 n	189	0,080	0,720	118,8
3	0,15 n	1890	0,05	0,044	237,3
4	0,15 n	1890	0,80	0,720	981,1
5	1,5 n	189	0,323	0,29	16,7
6	1,5 n	189	1,075	0,96	28,9
7	1,5 n	1890	0,33	0,29	163,7
8	1,5 n	1890	0,96	0,96	315,5

Zusammenfassung der Versuchsergebnisse; praktische Folgerungen.

Beim Eingießen einer wäßrigen Lösung von Kupferron in eine mineralsaure Lösung von Metallen, die mit Nitrosophenylhydroxylamin mehr oder weniger lösliche Komplexsalze bilden, laufen mehrere Vorgänge nebeneinander ab: Der Nitrosophenylhydroxylaminrest bildet mit den Metall-Ionen eine Fällung des entsprechenden Komplexsalzes, vorausgesetzt, daß das Komplexsalz in der Säure der angewendeten Konzentration nicht löslich ist. Unabhängig davon wird durch die Säure aus dem Kupferron freies Nitrosophenylhydroxylamin ausgefällt, dessen Kristalle sich sofort mit einer Adsorptionsverbindung aus den Metall-Ionen und dem Nitrosophenylhydroxylamin überziehen und mit dem Komplexsalz ein inniges Gemenge bilden. Diese Adsorptionsverbindung ist in einer Säure bestimmter Stärke schwerer löslich als das entsprechende Komplexsalz. Je nach dem Säuregehalt der Lösung wird also immer mehr oder weniger freies Nitrosophenylhydroxylamin gebildet und in der Fällung enthalten sein. Die Menge des Nitrosophenylhydroxylamins steigt mit dem Säuregehalt der Lösung, weil die Löslichkeit des Nitrosophenylhydroxylamins im selben Maße sinkt. Da das Nitrosophenylhydroxylamin in starkem Maße Metall-Ionen adsorbiert, ist es unmöglich, mit Kupferron scharfe Trennungen zu erzielen. Es wird also nur ein Teil des Fällungsmittels zur eigentlichen Fällung ausgenützt, aus dem anderen wird Nitrosophenylhydroxylamin gebildet. Sind alle Metall-Ionen ausgefällt, so entsteht auf Zusatz weiterer Mengen Kupferron nur mehr freies Nitrosophenylhydroxylamin, wodurch sich das Ende der Fällung

anzeigt. Das gleichzeitig mit dem Komplexsalz ausgefällte Nitrosophenylhydroxylamin geht nur teilweise in Lösung, auch wenn die Lösung daran noch nicht gesättigt ist. Der andere Teil der Kristalle wird durch die ihn umgebenden Kristalle des schwerlöslichen Komplexsalzes sowie durch Adsorption der Metall-Ionen an der Oberfläche vor Auflösung geschützt. Ebenso wirkt die sofort eintretende Verharzung des Nitrosophenylhydroxylamins, welche besonders durch Berührung mit Säuren und Erhöhung der Temperatur stark gefördert wird. Der verharzte Niederschlag hält durch Occlusion Fremd-Ionen fest und ist kaum durch Auswaschen zu reinigen.

Wenn auch ganz scharfe Trennungen in einem Fällungsgang nicht zu erreichen sind, so kann man die Wirksamkeit der Trennungen mit Kupferron doch sehr verbessern in dem Maße, als es gelingt, die Ausfällung von freiem Nitrosophenylhydroxylamin und die Verharzung zu vermindern. Als praktische Forderung ergibt sich daraus, kleine Mengen Metalles in einem möglichst kleinen Volumen und bei niederer Säurekonzentration zu fällen. Die Menge des zu fällenden Metalles und der Lösungsgenossen muß annähernd bekannt sein. Es ist am besten, durch eine kleine Versuchsreihe zu bestimmen, welche Mengen Fällungsmittel mindestens notwendig sind, um eine bestimmte Menge des betreffenden Metalles in einem bestimmten Volumen Säure verschiedener Konzentration zu fällen. Dabei soll man über 200 ml Fällungsvolumen nicht hinausgehen, um die Filtration nicht während zu langer Zeit durchführen zu müssen. Der Säuregehalt richtet sich nach den Lösungsgenossen. Er muß um so höher gehalten werden, je weniger löslich die Nitrosophenylhydroxylaminderivate der mitgerissenen Metalle sind. Während des Fällens ist es ratsam, stark zu rühren und sofort nach der Fällung zu filtrieren. Die Temperatur soll während des Fällens und Waschens nie mehr als höchstens 10° C betragen. Als Waschflüssigkeit dient Säure von der gleichen Stärke wie sie bei der Fällung vorhanden war. Sie wird vorher mit Kupferron gesättigt. Da die Niederschläge mit Kupferron sehr schwer auszuwaschen sind, wird man möglichst in schwefelsaurer und nicht in salzsaurer Lösung arbeiten, um nicht bei dem nachfolgenden Verglühen Verluste durch Verdampfen der Chloride befürchten zu müssen.

Literatur.

[1] Moser, L., u. A. Brukl: Mh. Chem. (Wien) **51**, 325 (1929); vgl. diese Z. **86**, 93 (1931). — [2] Gastinger, E.: Diese Z. **137**, 345 (1953). — [3] Hantzsch, A.: Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 287 (1902). — [4] Wohl, A.: Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 1435 (1894); vgl. diese Z. **80**, 98 (1930). — [5] Prodinger, W.: „Organische Fällungsmittel in der quantitativen Analyse", S. 13. Stuttgart 1937. — [6] Reichel, E.: Diese Z. **87**, 321 (1932). — [7] Pinkus, A., u. F. Martin: J. Chim. physique **24**, 83, 137 (1927).

Dr. E. Gastinger, 3, Rue Tardieu, Paris, 18e.

Aus den Forschungslaboratorien der Vereinigten Aluminium-Werke AG. und der Vereinigten Leichtmetall-Werke GmbH, Bonn.

Titrimetrische Schnellbestimmung von Zink in Aluminium und Aluminium-Legierungen.

Von

FRIEDRICH EMIL FALLER.

(Eingegangen am 20. April 1953.)

Die Schnellbestimmung von Zink mit ausreichender Genauigkeit gehört zu den schwierigsten analytischen Problemen der aluminiumerzeugenden und -verarbeitenden Industrie. Wenn man von der Bestimmung kleiner Zn-Mengen auf polarographischem und spektrographischem Wege absieht (hierbei ist immerhin das Vorhandensein der entsprechenden kostspieligen Geräte Voraussetzung), konnte bisher zur Schnellbestimmung von Zink in Aluminium und Aluminiumlegierungen im wesentlichen nur die Elektrolyse aus alkalischer Lösung herangezogen werden. Um die bekannten Schwierigkeiten — unvollständige Überführung des Zn-Gehaltes in Zinkat, Inlösunggehen von Cu, Pb, Mn, Fe — zu vermeiden, sind zahlreiche Analysenverfahren in die Literatur eingegangen. Je nach den vorgeschlagenen Arbeitsgängen bewegt sich der Zeitbedarf für eine „Zink-Schnellbestimmung" zwischen 1 und 2 Std. Die Genauigkeit ist je nach dem zu bestimmenden Zn-Gehalt, bzw. den zu berücksichtigenden Begleitelementen, sehr unterschiedlich und im Falle der Zn-Bestimmung in Legierungen des Typus Al-Cu-Mg sogar äußerst unbefriedigend.

Eigene Wege auf elektrolytischem Gebiete unter Verwertung der Arbeiten von A. COHEN[1], K. STEINHÄUSER[2] und R. STERNER-RAINER[3] führten zwar zu genauen Resultaten, aber verlängerten die Arbeitszeit im Falle der Gattung Al-Cu-Mg durch Einführung umständlicher Trennungsgänge auf 2½ Std.

Eine neue Möglichkeit eröffneten die durch G. SCHWARZENBACH[1] in die analytische Chemie eingeführten Komplexone, insbesondere das Dinatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure (Komplexon III). Der für Zink in Betracht kommende metallspezifische Indicator Eriochromschwarz T reagiert außerdem auch noch auf das Grundmetall Al, ferner auf die in Leichtmetallegierungen häufig vorhandenen Elemente Mg, Mn und Pb, abgesehen davon, daß schon geringe Mengen von Cu den Indicator unwirksam machen. Es wurde daher notwendig, auf bei unserem elektrolytischen Bestimmungsverfahren bewährte Trennungsgänge zurückzugreifen, um das Zink frei von störenden Ionen zu isolieren. Die Grundzüge dieser nicht allgemein bekannten Arbeitsweise sind folgende:

1. Die zur Einwaage gelangenden Späne werden am vorteilhaftesten durch Fräsen über den Probenquerschnitt gewonnen. Mehrere Millimeter starke Bohrspäne sowie pulverartiges Ausgangsmaterial sind unbrauchbar.

2. Als Einwaage darf bei solchen Legierungen, welche mehr als 2% Legierungsbestandteile enthalten, deren Oxyde in Natronlauge unlöslich sind, höchstens 1 g verwendet werden. Insbesondere halten Mn- und Fe-Oxydhydrate Zinkat-Ionen so hartnäckig fest, daß bei größerer Einwaage Unterbefunde auftreten können.

3. Sehr zu beachten sind die Menge und die Konzentration der zur Lösung benutzten Natronlauge. Sie sind neben der Größe der Einwaage abhängig von der Höhe des Zinkgehaltes. Wir haben gefunden, daß zum Lösen von 1 g Aluminiumlegierung mit bis zu 7% Zn 20 ml 25%ige Natronlauge das Optimum bedeuten. Wie groß der Laugenbedarf bei noch höher Zn-haltigen Legierungen ist, konnte nicht festgestellt werden, da solche nicht zur Verfügung standen. Bei Erhöhung sowohl der Konzentration als auch der Menge an Natronlauge treten Überbefunde an Zn auf, hervorgerufen durch verstärkt in Lösung gehendes Cu, Fe und Mn. Verringerung der Laugenkonzentration und -menge reduziert zwar diese Gefahr, jedoch verschiebt sich hierdurch offenbar das Gleichgewicht Zinkoxyd-Zinkat so weit nach der Zinkoxydseite, daß teilweise erhebliche Unterbefunde entstehen können, selbst dann, wenn die angewandte Menge an Natronlauge theoretisch zum Lösen der Einwaage vollauf reichen würde.

4. Der Lösevorgang soll so gelenkt werden, daß kein übermäßiges Kochen eintritt. Selbstverständlich muß das Becherglas mit einem Uhrglas bedeckt sein, nicht nur um Substanzverluste zu vermeiden, sondern um den Zutritt von Luftsauerstoff, vor allem nach erfolgtem Lösen der Einwaage, auszuschließen. Beides, zu starkes Kochen und Zutritt von Sauerstoff, begünstigen das Inlösunggehen von Cu, ersteres außerdem von Mn und Fe.

5. Unmittelbar nach dem Lösen der Späne fügt man Hydrazinsulfat hinzu. Die reduzierende Wirkung des Hydrazinsulfats verhindert vor allem das Inlösunggehen von Cu. Nach unseren Feststellungen liegen bei Hydrazinsulfatzusatz nach Filtration im Filtrat weniger als 0,1 mg Cu vor, während ohne Hydrazinsulfat 1—2 mg Cu, bei Zufügen von H_2O_2 sogar 2—4 mg ins Filtrat gelangen können. Unter gleichen Umständen finden sich im Filtrat ohne Zusatz 0,3—0,5 mg Fe und 0,6—0,8 mg Mn, bei Zusatz von H_2O_2 0,06—0,08 mg Fe und 0,1—0,2 mg Mn, dagegen bei Zugabe von ausreichenden Mengen Hydrazinsulfat 0,1—0,2 mg Fe und 0,2—0,3 mg Mn. Die Löslichkeit von Fe und Mn hält sich unter diesen Umständen in so mäßigen Grenzen, daß beide im Verlauf der weiteren analytischen Operationen nicht wesentlich stören. Das bei der Titration miterfaßte Mangan gleicht fast genau die Verluste an Zink im Oxydhydratniederschlag aus.

6. Nach Zugabe des Hydrazinsulfats wird aus den oben erwähnten Gründen nur noch 2 min kurz gekocht und sofort durch ein dichtes qualitatives Filter abfiltriert. Ein Verdünnen der natronalkalischen Lösung kurz vor der Filtration mit heißem Wasser ist innerhalb gewisser Grenzen zulässig. Ein dreimaliges Auswaschen des Filters mit heißem Wasser genügt vollständig, da etwa noch zurückbleibende Mengen an Zn auch durch mehrfaches Auswaschen nicht mehr herausgelöst werden können.

Soweit bewährten sich die Bedingungen der bei uns bisher üblichen Zn-Bestimmung.

Versuche, aus der so erhaltenen Lösung Zink neben Aluminium nach Ansäuern mit Salzsäure und Einstellen des p_H-Wertes mit Ammoniumhydroxyd auf 8—10 mittels Dinatriumäthylendiamintetraessigsäure

gegen Eriochromschwarz T zu titrieren, schlugen fehl, da Aluminium zum Teil mittitriert wird. Das Maskieren des Aluminiums kann zwar weitgehend durch Zusatz von Citronensäure bzw. Ammoniumcitrat erfolgen; es wird hierdurch jedoch der Umschlag des Indicators so schleppend, daß man sehr unsichere Werte erhält. Als wesentlich besser hat es sich herausgestellt, im alkalischen Filtrat (etwa 2—5% freies NaOH) das Zink mit Na_2S auszufällen. Die Filtrierbarkeit wird erleichtert durch Zugabe von Filterschleim, vor oder kurz nach dem Ausfällen. Das abfiltrierte Zinksulfid (sehr dichtes Filter, z. B. Blaupackung von Macherey & Nagel oder Blauband von Schleicher & Schüll) kann nach Lösen in Salzsäure, Verkochen des Schwefelwasserstoffs und Einstellung des p_H-Wertes auf ungefähr 9 mit Ammoniumhydroxyd sehr genau mit Äthylendiamintetraessigsäure-Dinatriumsalz titriert werden.

Unter Berücksichtigung des Obenstehenden kamen wir zu folgenden Analysenverfahren:

A. Zinkbestimmung in Reinaluminium und an Cu-, Fe-, Mn-armen Legierungen von 0,005—0,2% Zn.

Reagenzien. Natronlauge, 25%ig; Hydrazinsulfatlösung, gesättigt (etwa 3%ig); Salzsäure, 1 + 3; Natriumsulfidlösung, 20%ig; Ammoniumhydroxyd, konz.; Äthylendiamintetraessigsäure-Dinatriumsalz (Komplexon III), 0,005 molare Lösung (1,8613 g auf 1 l H_2O); Eriochromschwarz T, 1:500, mit getrocknetem Natriumchlorid (p. a.) zu staubfeinem Pulver innigst verrieben und trocken aufbewahrt[5]; Filterschleim; Citronensäure, 1 + 1.

Ausführung. 5 g Einwaage werden in 50 ml (10 g in 90 ml) 25%iger Natronlauge kochend gelöst und mit 15 ml Hydrazinsulfatlösung versetzt; hierauf läßt man noch 2 min weiterkochen. Nach Verdünnen mit heißem Wasser auf 150 ml (300 ml) wird sofort durch ein dichtes qualitatives Filter abfiltriert und 3mal heiß nachgewaschen. Das noch heiße Filtrat wird zum Kochen erhitzt und mit 10 ml Natriumsulfidlösung versetzt. Man gibt nunmehr etwas Filterschleim hinzu, läßt noch 1 min mäßig kochen und unter mehrmaligem Umschwenken 2 min am Rande der Kochplatte stehen. Der Niederschlag wird durch ein dichtes Filter abfiltriert (Blaupackung der Fa. Macherey & Nagel oder Blauband der Fa. Schleicher & Schüll) und mit heißem, natriumsulfidhaltigem Wasser 5mal nachgewaschen (Na_2S-Gehalt etwa 0,1%). Den Niederschlag löst man mit 20 ml heißer Salzsäure (1 + 3), wäscht das Filter mit heißem destillierten Wasser gründlich nach und kocht die in einem 300 ml-Erlenmeyer-Kolben aufgefangene Lösung zum Austreiben des Schwefelwasserstoffs kurz auf. Nach Abkühlen fügt man 2 ml Citronensäurelösung und etwa 10 ml konz. Ammoniumhydroxydlösung hinzu. Die zugefügte Citronensäure maskiert geringe Mengen an eingeschleppten Aluminiumsalzen. Das zugefügte Ammoniumhydroxyd reicht aus, um den p_H-Wert zwischen 8,5 und 9,5 einzustellen. Die etwa 30° C warme Lösung wird mit einer Spatelspitze des festen Indicators versetzt (Eriochromschwarz T + NaCl 1:500), bis eine kräftige weinrote Färbung entsteht. Zum besseren Erkennen des Umschlages verdünnt man nun nochmals mit 50 ml kaltem destilliertem Wasser und titriert mit Komplexon III-Lösung bis zum Umschlag auf bleibendes reines Blau. Kurz vor dem Umschlagspunkt geht die weinrote Färbung der Lösung in eine dunkelviolette über, worauf tropfenweise vorsichtig soweit titriert werden muß, bis der letzte Rest an Rotstichigkeit verschwunden ist und eine rein blaue Farbe bestehen bleibt.

Berechnung. 1 ml 0,005 molarer Maßlösung entspricht 0,3269 mg Zn;
Genauigkeit. ± 0,002—0,005%;
Dauer. 50 min.

B. Zinkbestimmung in Aluminiumlegierungen über 0,1—8,0% Zn.

Reagenzien. Die gleichen wie bei Verfahren *A*, jedoch Äthylendiamintetraessigsäure-Dinatriumsalz, 0,025 molare Lösung (9,306 g auf 1 l H_2O).

Ausführung. 1 g Späne wird in 20 ml 25%iger Natronlauge heiß gelöst, mit 15 ml Hydrazinsulfatlösung versetzt; hierauf läßt man noch 2 min lang weiter kochen. Nach Zugabe von etwa 50 ml heißem Wasser wird sofort durch ein qualitatives Filter abfiltriert und mit heißem Wasser nachgewaschen. Im übrigen wird weiter nach Ausführung *A* verfahren.

Berechnung. 1 ml Komplexon III-Lösung = 1,6345 mg Zn;
Genauigkeit. ± 0,01—0,05%;
Dauer. 40 min.

Anmerkung. 1. Während bei den unter *A* genannten Legierungen nur die tatsächlich vorhandenen Zn-Mengen titriert werden, liegen die Verhältnisse bei den Cu-, Fe- und Mn-haltigen Legierungen folgendermaßen:

Nach dem Auflösen in Natronlauge und Zusatz von Hydrazinsulfat verbleiben im Oxydhydratniederschlag, selbst bei übertriebenem Auswaschen, noch 0,1—0,3mg Zn. Auf der anderen Seite gehen aus dem gleichen Niederschlag 0,2—0,3 mg Mn in Lösung, welche später bei der Titration miterfaßt werden. Bestimmt man Zn-Mengen in der Größenordnung von wenigen Zehntel Prozenten, so muß dabei berücksichtigt werden, daß man bei stark Cu-, Fe- und Mn-haltigen Legierungen 0,01—0,02% an Zn zu viel findet.

Tabelle 1. *Beleganalysen.*

Probe Nr.	Gattung	Zn-Gehalt titrimetrisch mit Dinatrium-äthylendiamin-tetraacetat %	Kontrollprobe %	
1	Al 99,8	0,040	0,039	spektrographisch
2	Al 99,5	0,040	0,038	„
3	Al 99	0,031	0,032	Hg-Rhodanid-methode
11750	Al-Cu-Mg	0,13	0,14	elektrolytisch
11751	„	0,16	0,16	„
10434	„	0,39	0,39	„
11672	„	0,32	0,31	„
10403	„	0,59	0,60	„
20318	Al-Zn-Mg	4,71	4,67	„
20320	„	4,50	4,49	„
St	„	4,99	4,97	„
			5,03	Hg-Rhodanid-methode
S 18	„	6,06	6,06	elektrolytisch
S 16	„	6,74	6,78	„

2. In einem, besonders in USA üblichen Legierungstyp sind neben etwa 2% Cu bis zu 8% Zn enthalten. Besonders, wenn die zur Analyse verwendeten Späne zu stark sind, geht beim Lösen in Natronlauge nicht alles Zn in Zinkatform über, und es wird daher zu wenig Zn gefunden. Welches die letzten Ursachen dieser Erscheinung

sind, konnte nicht restlos geklärt werden. In solchen Fällen empfiehlt es sich, beim Lösen in einer etwas größeren Menge Natronlauge sofort Natriumsulfid zuzusetzen. Die gesamten ausgeschiedenen Sulfide, unter denen sich auch ZnS befindet, werden vom Aluminium durch Filtration getrennt, in Salzsäure + Wasserstoffperoxyd gelöst, Cu und Pb als Sulfide abgeschieden und das Filtrat natronalkalisch gemacht. Unter Zusatz von H_2O_2 scheiden sich die Oxydhydrate von Fe und Mn quantitativ ab, worauf in deren Filtrat Zn als Sulfid ausgefällt wird und nach Verfahren *B* weiter gearbeitet werden kann.

Diese Methode gibt genaue Werte, dauert aber entsprechend länger.

In Tab. 1 sind die Beleganalysen wiedergegeben. Proben Nr. 1—3 wurden nach Verfahren *A*, alle übrigen nach Verfahren *B* analysiert. Die Kontrollbestimmungen von 1—3 sind in anderen Laboratorien durchgeführt worden.

Zusammenfassung.

Zink kann in Aluminium und Aluminiumlegierungen durch Titration mit Natriumäthylendiamintetraessigsäure mit guter Genauigkeit schnell bestimmt werden, wenn man eine Reihe von Lösungs- und Fällungsbedingungen einhält, welche z. T. auch bei der elektrolytischen Bestimmung von Wichtigkeit sind. Es werden zwei Verfahren angegeben. Ein Verfahren dient für die Bestimmung kleiner Gehalte in Cu-, Fe- und Mn-armen Legierungen, vornehmlich in Reinaluminium, mit erhöhter Einwaage, und ein weiteres für alle übrigen Aluminiumlegierungen mit Zn-Gehalten bis zu 8%.

Literatur.

[1] Cohen, A.: Helv. chim. Acta **25**, 325 (1942); „Rationelle Metallanalyse", Basel, Verlag Birkhäuser 1948. — [2] Steinhäuser, K.: Aluminium **24**, 173 (1942). — [3] Sterner-Rainer, R., u. A. Zartmann: Aluminium **25**, 353 (1943). — [4] Biedermann, W., u. G. Schwarzenbach: Chimia (Zürich) **2**, 56 (1948), weiter zusammengefaßt in der Druckschrift der Fa. Siegfried, Zofingen (Schweiz). — [5] Flaschka, H., u. W. Schöniger: Diese Z. **133**, 321 (1951).

Dr. F. E. Faller, Forschungslabor. der Vereinigten Leichtmetall-Werke GmbH, Bonn/Rh., Am Nordbahnhof.

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der L. Eötvös Universität Budapest.

Beiträge zur Chemie des Selens und seiner Verbindungen.

I. Jodometrisches Verfahren zur Bestimmung kleiner Mengen Selen über Bromcyan.

Von
E. Schulek und E. Kőrös.

(Eingegangen am 7. April 1953.)

Zur erfolgreichen Untersuchung der Bindungsverhältnisse von Selen-, insbesondere von Selen-Schwefel-Verbindungen sind zuverlässige, spezifische Verfahren, womöglich Mikroverfahren der Selenbestimmung nötig.

Die am meisten verwendeten Methoden zur Bestimmung von Selen sind wohl gravimetrische Makroverfahren. Ist das Selen in elementarer Form vorhanden, so kann es durch Lösen in Kaliumcyanidlösung isoliert, das Kaliumselenocyanid durch Ansäuern gespalten und das gefällte Selen nach entsprechender Vorbehandlung gravimetrisch bestimmt werden. Aus seleniger Säure wird das Selen durch Verwendung geeigneter Reduktionsmittel in elementarer Form isoliert. Meist wird Schwefeldioxyd zur Reduktion verwendet. Selenate müssen zuerst durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure zu seleniger Säure reduziert werden.

Von den titrimetrischen Verfahren wollen wir nur zwei Methoden erwähnen, die beide zur Bestimmung der Selenite herangezogen werden.

Das Prinzip des ersten Verfahrens[1] kann durch die Gleichung

$$SeO_3^{2-} + 4\ J^- + 6\ H^+ \rightleftharpoons Se + 2\ J_2 + 3\ H_2O \qquad (1)$$

ausgedrückt werden. Diese reversible Reaktion beansprucht eine erhebliche Konzentration an Säure und Kaliumjodid, um in der Richtung des oberen Pfeiles praktisch vollständig abzulaufen. Im zweiten Verfahren[2] wird die mäßig saure Selenitlösung bei etwa 0 °C im Sinne der Reaktionsgleichung

$$SeO_3^{2-} + 4\ S_2O_3^{2-} + 6\ H^+ = S_4SeO_6^{2-} + S_4O_6^{2-} + 3\ H_2O \qquad (2)$$

mit einem Überschuß von Natriumthiosulfatlösung reduziert. Das überschüssige Natriumthiosulfat wird wie üblich jodometrisch zurückgemessen.

Die gravimetrischen Verfahren liefern besonders dann gute Resultate, wenn Hydrazin als Reduktionsmittel verwendet wird. Bei Anwendung des in der Laboratoriumspraxis sehr beliebten Schwefeldioxydes besteht besonders in mäßig sauren Lösungen die Gefahr der Bildung von Selenothiosäuren.

Das auf Gleichung (1) beruhende titrimetrische Verfahren liefert fast immer zu niedrige Resultate. Als Mikromethode läßt es sich wegen der durchaus nötigen hohen Säure- und Kaliumjodidkonzentration (Oxydationsgefahr des Jodid-Ions!) nur mit Vorsicht in einer CO_2-Atmosphäre anwenden. Das zweite Titrierverfahren [Gleichung (2)] ist wegen der Notwendigkeit, die geeignete Temperatur und den besten Säuregrad peinlich genau einzuhalten, noch umständlicher als das Jodidverfahren, es verlangt außerdem eine größere Menge Selen und kommt somit als Mikromethode nicht in Frage.

Der Selenbestimmungsmethode, die wir im folgenden in Vorschlag bringen, liegt die schon eingangs erwähnte Tatsache zugrunde, daß das elementare (oder in nur schwacher chemischen Bindung befindliche) Selen sich leicht in wäßriger Kaliumcyanidlösung unter Bildung von Kaliumselenocyanid auflöst:

$$Se + KCN \rightleftharpoons KCNSe. \tag{3}$$

Die Aufgabe besteht darin, das überschüssige Kaliumcyanid ohne Zerstörung des gebildeten Kaliumselenocyanids zu entfernen und das Selenocyanid-Ion dann im Sinne der Gleichungen

$$SeCN^- + 4\,Br_2 + 4\,H_2O \rightleftharpoons BrCN + SeO_4^{2-} + 8\,H^+ + 7\,Br^- \tag{4}$$

und

$$BrCN + 2\,J^- \rightleftharpoons J_2 + Br^- + CN^- \tag{5}$$

jodometrisch zu erfassen. Auf ähnliche Art gelang vor Jahren die genaue Mikrobestimmung des elementaren Schwefels und des chemisch nur schwach gebundenen Polysulfidschwefels[3].

Zunächst mußten im Falle der Selenbestimmung folgende Fragen geklärt werden:

a) Bei welchem p_H-Wert wird das Selenocyanid-Ion im Sinne der Gleichung

$$CNSe^- + H^+ \rightleftharpoons HCN + Se \tag{6}$$

zerlegt?

b) Unter welchen Bedingungen, d. h. bei welchem Säuregrad (p_H-Wert) kann das elementare Selen mit Brom zu Selenat

$$Se + 3\,Br_2 + 4\,H_2O \rightleftharpoons SeO_4^{2-} + 8\,H^+ + 6\,Br^- \tag{7}$$

oxydiert werden?

c) An welche Wasserstoff-Ionenkonzentration ist die Reaktion zwischen Selenat- und Jodid-Ion

$$SeO_4^{2-} + 6\,J^- + 8\,H^+ \rightleftharpoons Se + 3\,J_2 + 4\,H_2O \tag{8}$$

gebunden?

Zur Beantwortung der Frage a) wurden je 5 ml 0,01 m Kaliumselenocyanidlösung mit Salzsäure auf verschiedene p_H-Werte eingestellt. Eine Selenausscheidung erfolgte bei Zimmertemperatur erst unter p_H 2.

Oberhalb p_H 5 konnte eine Selenausscheidung auch während 10 min langen Kochens nicht beobachtet werden. Diese Beobachtung war für uns von besonders großer Wichtigkeit, da das Lösen des Selens in einer Kaliumcyanidlösung erfolgte, deren Überschuß durch Kochen mit Borsäure in Form von Blausäure entfernt wurde. Der p_H-Wert der nach dem Auskochen abgekühlten Lösung war 7,7. Somit ist die Frage a) im positiven Sinne geklärt.

Zur Klärung der Fragen b) und c) wurden 5,00 ml-Anteile einer 0,005 m Selenitlösung der Reihe nach auf die p_H-Werte 0 bis 11,3 eingestellt, dann mit frisch bereitetem Bromwasser oxydiert. Der Überschuß von Brom wurde mit 5%iger Phenollösung gebunden und das Reaktionsgemisch nach Lösen von 0,5 g Kaliumjodid mit 3 ml 20%iger Salzsäure angesäuert. Das ausgeschiedene Jod wurde mit 0,01 n Natriumthiosulfatlösung titriert. — Tab. 1 zeigt an, daß das Selenit zwischen den p_H-Werten 2 und 8 leicht zu Selenat oxydiert wird. Unterhalb p_H 2 verschiebt sich die Reaktion (7) in die Richtung des unteren Pfeiles, oberhalb p_H 8 besteht dagegen die Gefahr der Bromatbildung [Frage b)]. Weitere Versuche belehrten uns, daß das Selenat unter den angegebenen Versuchsbedingungen (in einem Gesamtvolumen von 80 ml, nach Hinzufügen von 3 ml 20%iger Salzsäure und 0,5 g KJ) innerhalb 30 min kein Jod aus dem zugefügten Jodid freimacht [Frage c)]. Die Reaktion zwischen BrCN und Jodid-Ion lief dagegen glatt ab.

Tabelle 1.

Angewandt	p_H	Verbraucht wurden ml 0,01 n $Na_2S_2O_3$-Lösung
	0	8,95
	2,1	0,01
5 ml etwa 0,005 m H_2SeO_3-	3,5	0,00
Lösung entsprechend	5,0	0,01
9,08 ml 0,01 n $Na_2S_2O_3$-	7,4	0,01
Lösung	8,2	0,05
	10,3	0,10
	11,3	0,08

Diese Beobachtungen bzw. Tatsachen bilden nun die Grundlage des nachstehend beschriebenen Bestimmungsverfahrens für Selen und Selenverbindungen*.

Beschreibung des Verfahrens.

Reagenzien: Borsäure, krist.; KJ, krist.; KCN, krist.; 5%ige wäßrige Phenollösung; gesättigtes Bromwasser, frisch bereitet; 20%ige Salzsäure; 5%ige wäßrige Hydrazinhydratlösung; 0,01 n Natriumthiosulfatlösung (mit 1% Isobutyl-

* Das in unseren Versuchen gebrauchte Selen wurde aus Selendioxyd durch Reduktion mittels Hydrazinhydrat hergestellt, dann über Kaliumselenocyanid gereinigt. Das elementare Selen wurde endlich bei 120° C getrocknet. Das so gereinigte Selen zeigte in der Emissionsspektralanalyse keine nennenswerte Metallverunreinigungen. Sein Kupfer- bzw. Silbergehalt war sicherlich unter 0,01%.

alkohol konserviert); 0,1 n Salzsäure; 1%ige Stärkelösung (mit 0,1% Salicylsäure konserviert); 0,2%ige, mit 96%igem Alkohol bereitete p-Äthoxychrysoidinlösung; 96%iger Äthylalkohol.

Bestimmung des elementaren Selens. 4—40 mg des auf geeignete Weise (in der Regel über KCNSe) isolierten Selens werden in einem 50 ml-Becherglas mit 0,20 g Kaliumcyanid, dann mit einigen Tropfen 96%igem Alkohol und 10—15 Tr. Wasser versetzt und auf einem Wasserbad unter häufigem Umrühren mit einem Glasstab eingetrocknet. Wenn das Selen sich nicht auflöst, trocknet man das Reaktionsgemenge nach Zugabe von einigen Tr. Äthylalkohol und Wasser von neuem ein und wiederholt das Eintrocknen nötigenfalls. Der im Becherglas befindliche Rückstand wird im Wasser gelöst, die Lösung in einen 100 ml-Meßkolben übergespült und mit Wasser bis zur Marke ergänzt. Zur Bestimmung gelangen genau gemessene Anteile von 5—10 ml der so vorbereiteten Lösung. Unterhalb 4 mg Selen wird die ganze Lösung zur Bestimmung genommen.

Man versetzt die Selenocyanidlösung in einem Jenaer Kochkolben von 100 ml Inhalt mit 70 ml Wasser und 1 g Borsäure und streut, um den Siedeverzug zu vermeiden, ein wenig grobes Bimssteinpulver in den Kolben. Nun kocht man den Kolbeninhalt 10 min lang über freier Flamme und ersetzt das verdampfende Wasser zeitweise. Man kühlt die Lösung ab und spült mit Wasser in einen mit Glasstöpsel verschließbaren ERLENMEYER-Kolben von 200 ml Inhalt. Die mit Wasser auf 80 ml ergänzte Lösung wird in Gegenwart von 1 Tr. p-Äthoxychrysoidinlösung mit 0,1 n Salzsäure genau neutralisiert und mit Bromwasser versetzt, bis die Lösung eine ständige gelbe Farbe angenommen hat. Nach einigen Minuten wird der Bromüberschuß mit etwa 3—5 ml 5%iger Phenollösung gebunden. Nach weiteren 5 min wird das Reaktionsgemenge mit 2—3 ml 20%iger Salzsäure angesäuert und mit 0,20 g Kaliumjodid versetzt. Das ausgeschiedene Jod wird nach 20 min mit 0,01 n Natriumthiosulfatlösung unter Verwendung von Stärkelösung als Indicator titriert. 1 ml 0,01 n Natriumthiosulfatlösung zeigt 0,3948 mg Se an.

Bestimmung von Selendioxyd und von Seleniten. Zur Bestimmung müssen das Selendioxyd bzw. die Selenite erst zu elementarem Selen reduziert werden. Zu diesem Behufe wird das genau gewogene Untersuchungsmaterial, etwa 4—40 mg Selen entsprechend, in einer kleinen Glasschale von etwa 30 ml Inhalt mit einigen ml 5%iger Hydrazinhydratlösung eingetrocknet. Das Verfahren wird nötigenfalls wiederholt. Um das ausgeschiedene graue Selen in Kaliumselenocyanid zu überführen, wird nun der Trockenrückstand mit 0,20 g Kaliumcyanid, 1—2 ml 96%igem Alkohol und mit 20—40 Tr. Wasser versetzt und unter ständigem Umrühren mit einem kleinen Glaspistill eingetrocknet. Das Verfahren wird nötigenfalls wiederholt. Das in der Schale befindliche Kaliumselenocyanid wird in Wasser gelöst und wie beschrieben weiter behandelt.

Die in den Tab. 2 und 3 (S. 24) zusammengestellten Versuchsergebnisse beweisen die Brauchbarkeit des neuen Verfahrens, das besonders zu mikroanalytischem Gebrauch gedacht ist. —

Zur Selenbestimmung in Selenaten müssen auch diese zunächst zu elementarem Selen reduziert werden. Nach den bisherigen Versuchen wird man die Selenate erst mittels konzentrierter Salzsäure in Selenite und diese dann mittels Hydrazinhydrats in elementares Selen umwandeln Das genaue Ausarbeiten dieses Verfahrens, sowie die Verwendung des beschriebenen Grundprinzips zur Analyse weiterer Selenverbindungen, besonders zur Analyse von Selenschwefelverbindungen möchten wir uns vorbehalten.

Tabelle 2. *Bestimmung von elementarem Selen.*

Einwaage an Se in Form von 0,005 m KCNSe-Lösung mg	Verbrauchte 0,01 n $Na_2S_2O_3$-Lösung ml		Gefunden		
	einzeln	Mittelwert	mg Se	% Se	Δ %
0,3946	1,02				
(1,00 ml)	1,02	1,01	0,3988	101,06	+1,06
	1,00				
1,1838	2,97				
(3,00 ml)	2,99	2,98	1,1765	99,38	—0,62
	2,98				
1,9730	4,97				
(5,00 ml)	4,98	4,98	1,9661	99,65	—0,35
	5,00				
3,9460	9,99				
(10,00 ml)	10,02	10,00	3,9480	100,05	+0,05
	9,99				

Tabelle 3. *Bestimmung von Selendioxyd. Das untersuchte Präparat enthielt nach der jodometrischen Methode im Sinne der Gleichung* (1) *90,8% im Sinne der Gleichung* (2) *90,5% SeO_2.*

Einwaage an SeO_2 g/100 ml	Untersuchte SeO_2-Lösung ml	Verbrauchte 0,01 n $Na_2S_2O_3$-Lösung ml		Gefunden % SeO_2
		einzeln	Mittelwert	
	3,00	3,66		
	3,00	3,65	3,65	91,24
	3,00	3,64		
	5,00	6,07		
0,0740	5,00	6,08	6,08	91,17
	5,00	6,10		
	10,00	12,21		
	10,00	12,19	12,20	91,46
	10,00	12,19		
0,0548	5,00	4,50	4,51	91,32
	5,00	4,51		

Literatur.

[1] Muthmann, W., u. J. Schäfer: Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 1008, 1015 (1893); vgl. diese Z. **57**, 279 (1918). — [2] Norris, J. F., u. H. Fay: Amer. Chem. J. **18**, 703 (1896); **23**, 119 (1901); vgl. diese Z. **50**, 510 (1911). — [3] Schulek, E.: Diese Z. **65**, 352 (1925); vgl. Schulek, E., u. E. Kőrös: Acta chim. Acad. Sci.hung. **3**, 111 (1953).

Prof. Dr. E. Schulek, Budapest VIII, Muzéum-körut 4/b.

Aus dem Universitätsinstitut für Lebensmittelchemie, Frankfurt am Main.

Künstliche Farbstoffe und Fermentreaktionen.

Ihr Einfluß auf die Pepsin- und Magensaftwirkung.

3. Mitteilung.

Von

W. Diemair und K. Boekhoff.

Mit 5 Textabbildungen.

(Eingegangen am 18. März 1953.)

In den vorausgegangenen Mitteilungen[1] wurde über die Einwirkung künstlicher Farbstoffe auf Pepsin, Lipase und Diastase berichtet und gezeigt, daß künstliche Farbstoffe diese zu hemmen vermögen. Es wurde gefunden, daß sämtliche angewandten Farbstoffe die proteolytische Wirkung des Pepsins mehr oder weniger stark beeinflussen. Besonders auffallend ist die Hemmwirkung der Farbstoffe *Orange GG* und *Ponceau 6R*. Gegenüber der Lipase erweisen sie sich alle, mit Ausnahme von *Rhodulinorange NO* und *Rhodamin B*, als unwirksam, dagegen üben sie einen auffallend unterschiedlichen Einfluß gegenüber Diastase aus. Die Hemmwirkung auf die Verflüssigung und Verzuckerung ist annähernd gleich stark. Besonders wirksam sind hier *Nigrosin*, *Erythrosin*, *Orange GG*, *Rhodamin B* und *Lichtgrün*. Die übrigen Farbstoffe beeinflussen den Diastaseabbau nur in ganz geringfügigem Maße, beziehungsweise überhaupt nicht. In der vorliegenden Arbeit sollte der Einfluß der Farbstoffe auf Magensaft, Trypsin und auf die Oxydationsenzyme: Katalase und Peroxydase studiert werden; sie sollte auch der Aufklärung dienen, inwieweit bestimmte konstitutionelle Gruppen für die Hemmwirkung verantwortlich gemacht werden können.

Experimenteller Teil.

Die in den nachfolgenden Tabellen aufgeführten Farbstoffe wurden in die Untersuchungen einbezogen, also Farbstoffe, die als unbedenklich angesehen werden (Schweiz, Ostzone, Westdeutschland).

1. Farbstoffe und eiweißspaltende Enzyme (Magensaft).

Die Bestimmung der Aktivität erfolgte mit der von W. Diemair und H. Häusser[1] angegebenen Methode, die etwas abgeändert werden mußte. Als Fermentlösung diente 0,1 ml Magensaft. Diese trübe, farblose Flüssigkeit wurde zur Entfernung von Speiseresten und Schleimpartikelchen durch ein grobes Filtrierpapier bzw. Glaswolle filtriert. Nach

Zugabe von 1—2 Thymolkristallen blieb die Enzymaktivität beim Aufbewahren im Kühlschrank über 3—4 Wochen konstant. Für die Versuche wurden jeweils 3—4 Magenausheberungen gemischt, um Ungleichmäßigkeiten im Fermentgehalt auszuschalten.

Tabelle 1. *Azofarbstoffe.*

Lfd. Nr.	Handelsnamen	Wissenschaftliche Bezeichnung
1	Bordeaux R bes. rein	1-Naphthylamin-2-naphthol-3,6-disulfonsäure (Na-Salz)
2	Brillantschwarz bes. rein	1-Naphthylamin-3,6-(3,7)disulfonsäure-1-naphthylamin-2-naphthol-3,6-disulfonsäure (Na-Salz)
3	Cochenillerot A bes. rein	Naphthionsäure-2-naphthol-6,8-disulfonsäure (Na-Salz)
4	Echtgelb extra bes. rein	Aminoazobenzoldisulfonsäure mit nicht mehr als 3% Aminoazobenzolmonosulfonsäure (Na-Salz)
5	Echtrot E bes. rein	Naphthionsäure-2-naphthol-6-sulfonsäure (Na-Salz)
6	Gelb 27175 bes. rein	Anilin-2-naphthylamin-3,6-disulfonsäure (Na-Salz)
7	Naphtholrot S bes. rein	Naphthionsäure-2-naphthol-3,6-disulfonsäure (Na-Salz)
8	Orange GG conc. bes. rein	Anilin-2-naphthol-6,8-disulfonsäure (Na-Salz)
9	Orange SXX bes. rein	Sulfanilsäure-1-naphthol (Na-Salz)
10	Ponceau 6R bes. rein	Naphthionsäure-2-naphthol-3,6,8-trisulfonsäure (Na-Salz)
11	Tartrazin XX bes. rein	Sulfanilsäure-azo-1-p-sulfophenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure (Na-Salz)
12	Thiazinbraun R bes. rein	Primulinsulfonsäure-resorcin-2-naphthylamin-5(8)-sulfonsäure (Na-Salz)
13	Buttergelb bes. rein	Dimethylaminoazobenzol
14	Ceresorange bes. rein	1-Aminobenzol-resorcin

Tabelle 2. *Heterocyclische Chinon-, Triphenylmethanfarbstoffe und Nigrosin.*

Lfd. Nr.	Handelsnamen	Wissenschaftliche Bezeichnung
1	Erythrosin bes. rein	Tetrajodphenoloxy-fluoron-o-carbonsaures Kalium oder Natrium
2	Rhodamin B bes. rein	Tetraäthyldiamino-o-carboxyphenylxanthenchlorid
3	Rhodulinorange NO bes. rein	Tetramethylaminoacridinchlorhydrat
4	Lichtgrün SF gelblich bes. rein	Diäthyldi-p-sulfobenzyl-p-aminofuchsonimonium
5	Patentblau AE bes. rein	Diäthyldisulfobenzyl-o-sulfofuchsonimonium
6	Nigrosin LR	Sulfurierte Nigrosinbasen

Arbeitsgang. In eine Reihe von 50 ml-ERLENMEYER-Kölbchen werden je 10 ml einer klar filtrierten 1%igen Albuminlösung (Albumin ex ovo sicc., Merck) pipettiert, 10 min lang in kochendem Wasserbad erhitzt, wobei das Eiweiß unter Ausbildung einer beständigen Trübung denaturiert wird, und hierauf auf 50° C abgekühlt. Zu dieser Lösung fügt man je Kölbchen 1 ml 0,5 n Salzsäure (p_H 2) hinzu, schüttelt um und versetzt mit 0,1 ml des wie oben angegebenen präparierten Magensaftes. Nach abermaligem Schütteln wird dann je 1 ml der Farbstofflösungen verschiedener Konzentrationen zugegeben. Nach nochmaligem Durchschütteln läßt man die Lösung 30 min lang bei 45° C im Brutschrank stehen, unterbricht dann die Pepsineinwirkung durch 5 min langes Erhitzen im kochenden Wasserbad. Die durch die peptische Verdauung erreichte Aufhellung ist ein Maß für die stattgefundene proteolytische Spaltung und kann nephelometrisch ohne Schwierigkeit ausgewertet werden.

Die angewendete Magensaftmenge wird so gewählt, daß bei 45° C innerhalb von 30 min eine Aufhellung der koagulierten Eiweißlösung ohne Farbstoffzusatz bis zur Opalescenz eintritt. Als Bezugslösung für eine 100%ige Hemmung dient eine nach obigen Angaben hergestellte, gepufferte Eiweißlösung mit Farbstoff und Magensaft (Lösung I), die ohne Aufbewahrung im Brutschrank sofort nach Zugabe der einzelnen Farbstofflösungen durch 5 min langes Erhitzen auf dem Wasserbad inaktiviert wird. Zur Messung der noch nach 30 min langem Stehenlassen (Brutschrank) vorhandenen unverdauten Eiweißmenge wird eine Lösung (Lösung II) ohne Farbstoffzusatz verdaut und der Farbstoff kurz vor der Unterbrechung der Enzymwirkung zugesetzt. Dieser muß erfolgen, um einheitliche Meßbedingungen zu haben. Der Versuch muß genau bei p_H 2 durchgeführt werden.

Bei der nephelometrischen Messung diente als Vergleichslösung eine wäßrige Farbstofflösung gleicher Konzentration.

Für jeden Farbstoff wurde das Filter mit der maximalen Extinktion gewählt.

Folgende Filter wurden verwendet für:

Bordeaux R	S 61	Ponceau 6R	S 75
Brillantschwarz . . .	S 75	Tartrazin XX . . .	S 75
Cochenillerot A . . .	S 66	Thiazinbraun R . . .	S 66
Echtgelb extra . . .	S 72	Erythrosin	S 75
Echtrot E	S 72	Rhodamin B	S 66
Gelb 27 175	S 66	Rhodulinorange NO .	S 72
Naphtholrot S	S 75	Lichtgrün SF gelbl. .	S 75
Orange GG conc. . .	S 72	Patentblau AE . . .	S 75
Orange SXX	S 72	Nigrosin LR	S 53

Die berechneten Werte, in Prozenten vollständiger Hemmung ausgedrückt, sind Mittelwerte aus je 3 Bestimmungen (Tab. 3 und 4, Abb. 1, 2 und 3).

Die Farbstoffe *Gelb 27 175* und *Thiazinbraun* hemmen die Proteolyse des Proteins ebenso stark wie diejenige des Magensaftes. Während alle Farbstoffe die Magensaftwirkung hemmen, tut das das *Rhodulinorange NO* nicht. Besonders stark ist die Wirkung bei den Azofarbstoffen *Orange GG*, *Brillantschwarz*, *Naphtholrot S* und *Ponceau 6R*, die schon bei einer Konzentration von 80—100 mg/l hemmend wirken. *Bordeaux R*, *Cochenillerot A*, *Echtgelb extra*, *Gelb 27 175*, *Orange SXX* und *Tartrazin XX*

Tabelle 3. *Hemmung des Pepsins im Magensaft durch Azofarbstoffe.*

Lfd. Nr.	Farbstoff	Prozentuale Hemmung bei einer Farbstoffmenge von						
		0,5 mg	0,8 mg	1 mg	3 mg	5 mg	8 mg	10 mg
1	Bordeaux R	0	0	0	4	15	51	75
2	Brillantschwarz	0	0	2	15	40	85	100
3	Cochenillerot A	0	0	0	9	40	65	50
4	Echtgelb extra	0	0	0	5	25	68	85
5	Echtrot E	0	0	0	1	16	24	43
6	Gelb 27 175	0	0	0	10	22	32	51
7	Naphtholrot S	0	0	2	10	43	89	100
8	Orange GG conc.	3	3	4	20	42	78	100
9	Orange SXX	0	0	0	5	16	45	78
10	Ponceau 6R	0	1	2	4	35	70	100
11	Tartrazin XX	0	0	0	3	16	50	79
12	Thiazinbraun R	0	0	0	0	0	6	13

besitzen einen hemmenden Einfluß bei einer Konzentration von 250 mg l, was einer zehnfachen Menge des bei normaler Färbung zugesetzten Farbstoffs (25—50 mg nach Goeb) entspricht. Die restlichen Farbstoffe wirken erst ab 500—600 mg/l.

Diese Ergebnisse stimmen im wesentlichen mit denjenigen von W. Diemair und H. Häusser[1] über die Wirkung der künstlichen Farbstoffe auf das proteolytische Ferment Pepsin (Merck) überein. Bei einigen Farbstoffen wie *Orange SXX*, *Tartrazin XX*, *Nigrosin*, *Echtrot E* und *Lichtgrün SF* ist eine etwas geringere Hemmung der enzymatischen Wirkung des Magensaftes gegenüber reiner Pepsinlösung zu beobachten. Bei der Anwendung von 10 mg Farbstoff in der angewandten Versuchsanordnung beträgt der Unterschied der Hemmung ungefähr 20%. Wahrscheinlich sind die noch im Magensaft vorhandenen Schleimstoffe hierfür verantwortlich zu machen, die als Schutzkolloide wirken. Damit hängt auch zusammen, daß *Rhodulinorange NO* die enzymatische Wirkung des Magensaftes nicht hemmt, während es bei der Farbstoffmenge von 10 mg einen hemmenden Einfluß von 17% auf die Pepsinwirkung verursacht. Auffallend ist, daß *basische* Farbstoffe eine geringe Hemmung zeigen,

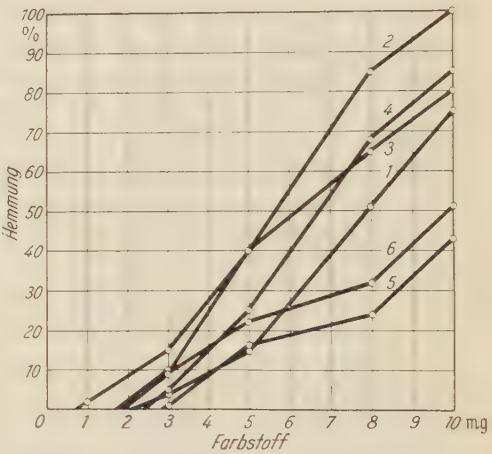

Abb. 1. Hemmung des Pepsins im Magensaft durch Azofarbstoffe. *1* Bordeaux R; *2* Brillantschwarz; *3* Cochenillerot A; *4* Echtgelb extra; *5* Echtrot E; *6* Gelb 27175.

Tabelle 4. *Hemmung des Pepsins im Magensaft durch heterocyclische Chinon-, Triphenylmethanfarbstoffe und Nigrosin.*

Lfd. Nr.	Farbstoff	Prozentuale Hemmung einer Farbstoffmenge von						
		0,5 mg	0,8 mg	1 mg	3 mg	5 mg	8 mg	10 mg
1	Erythrosin	0	0	0	0	2	12	22
2	Rhodamin B	0	0	0	0	5	17	20
3	Rhodulinorange NO	0	0	0	0	0	0	0
4	Lichtgrün SF	0	0	0	0	1	29	38
5	Patentblau AE	0	0	0	0	2	5	20
6	Nigrosin LR	0	0	0	0	9	19	30

während *saure* Farbstoffe durchweg die proteolytische Wirkung des Magensaftes und des Pepsins stärker hemmen.

2. Der Einfluß der methylierten Farbstoffe auf Pepsin (Merck).

Um nun festzustellen, welche Gruppen oder Komponenten der Farbstoffe die Hemmung der Pepsinwirkung verursachen könnten, wurden einige Azofarbstoffe eingehender untersucht. Die heterocyclischen

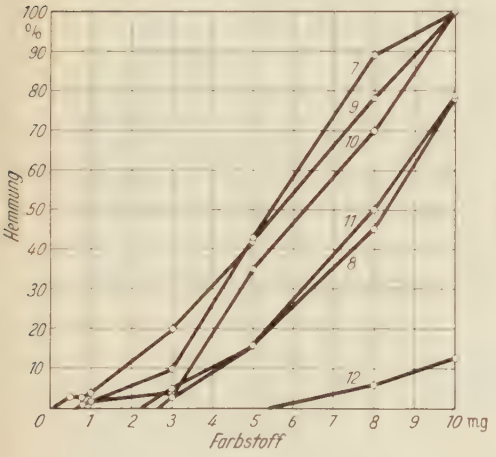

Abb. 2.

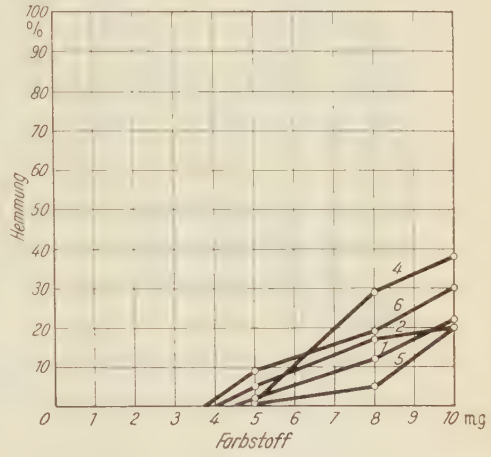

Abb. 3.

Abb. 2. Hemmung des Pepsins im Magensaft durch Azofarbstoffe. *7* Naphtholrot S; *8* Orange SXX; *9* Orange GG; *10* Ponceau 6R; *11* Tartrazin XX; *12* Thiazinbraun R.

Abb. 3. Hemmung des Pepsins im Magensaft durch heterocyclische Chinon-, Triphenylmethanfarbstoffe und Nigrosin. *1* Erythrosin; *2* Rhodamin B; *4* Lichtgrün SF gelbl.; *5* Patentblau AE; *6* Nigrosin LR.

Chinon- und Triphenylmethanfarbstoffe werden zunächst nicht berücksichtigt, denn ihre Wirkung ist verhältnismäßig gering.

Da die Azofarbstoffe alle, außer *Gelb 27 175*, *Thiazinbraun* und *Echtgelb* mit Naphtholsulfonsäure oder wie *Orange SXX* mit α-Naphthol als Kuppelungskomponente hergestellt werden, liegt die Frage hier sehr

nahe, ob nicht eine der beiden Substituenten, die phenolische Hydroxyl- oder die Sulfogruppe, diese Hemmung bewirkt. Zunächst wurde die Wirkung der Hydroxylgruppe näher untersucht. Aus diesem Grunde wurde der Einfluß von α- und β-Naphthol auf Pepsin (Merck) verfolgt. Sie kamen in 1%iger wäßriger Lösung zur Anwendung. Höhere Konzentrationen waren wegen der schlechten Wasserlöslichkeit nicht möglich. Bei dieser Versuchsanordnung kann als Lösungsmittel nur Wasser verwendet werden, da schon geringe Mengen von verdünntem Alkohol eine so starke Trübung hervorrufen, daß beim Blindversuch ungenaue Meßwerte erhalten werden. Andere organische Lösungmittel, wie Aceton, Äther und Benzol, erwiesen sich ebenfalls als ungeeignet. Die Versuchsanordnung war die gleiche wie oben angegeben. Als Ferment diente 0.5 ml 1%ige Pepsinlösung (Pepsin-Merck). Die Naphthole wurden bis zu 2 mg in der angewandten Versuchsanordnung einwirken gelassen. Die Ergebnisse zeigten, daß beide Naphthole bis zu 2 mg keine Hemmung nach 30 min hervorrufen. Zur weiteren Untersuchung des Einflusses der Hydroxylgruppe wurden zwei Farbstoffe *Orange GG* und *Orange SXX* mit ätherischer Diazomethanlösung methyliert[1, 2].

Um die Gewähr zu haben, daß eine etwa nach der Methylierung beobachtete Änderung in der Hemmung nur auf die Methylierung des phenolischen Hxdroxyls und nicht etwa auf eine durch die Behandlung mit Alkohol und Äther eingetretene Veränderung in der Farbstoffzusammensetzung zurückgeht, wurden beide Farbstoffe auch noch mit den gleichen Lösungsmitteln wie bei der Methylierung aber ohne Diazomethanlösung behandelt. Die dabei aus der klaren Lösung gewonnenen Farbstoffe wurden in einem Parallelversuch neben den methylierten Farbstoffen auf ihre hemmende Wirkung untersucht.

Die berechneten Werte, in Prozenten ausgedrückt, sind in Tab. 5 festgehalten.

Tabelle 5. *Hemmung des Pepsins durch die methylierten Farbstoffe Orange GG und Orange SXX.*

Farbstoff	Prozentuale Hemmung bei einer Farbstoffmenge von	
	10 mg	5 mg
Parallelversuch (nur mit Lösungsmittel behandelt)	42	100
Orange GG methyliert	40	97
Orange GG (unbehandelt)	47	100
Parallelversuch (nur mit Lösungsmittel behandelt) . . .	33	90
Orange SXX methyliert	29	83
Orange SXX (unbehandelt)	37	100

Die Tab. 5 zeigt, daß die Versuche mit *Orange GG* keine großen Unterschiede in der Hemmung ergeben haben. Der Einfluß des methylierten

Farbstoffes, des mit Lösungsmitteln behandelten, sowie des unbehandelten Farbstoffes auf den proteolytischen Abbau ist fast gleich groß. Die geringen Abweichungen der Werte liegen in der Fehlergrenze der Methode.

Da α- und β-Naphthol bis zu 2 mg in der angewandten Versuchsanordnung die Pepsinwirkung nicht hemmen und die Methylierung der beiden Azofarbstoffe *Orange GG* und *Orange SXX* keine nennenswerte Verminderung der Hemmung erbrachte, kann angenommen werden, daß das phenolische Hydroxyl der Azofarbstoffe die Hemmung des Eiweißabbaues nicht verursacht.

3. Der Einfluß der Farbstoffkomponenten auf Pepsin (Merck) und Magensaft.

Die Tab. 3 und 4 zeigen deutlich, daß die *basischen* Farbstoffe eine geringe Hemmung bewirken, während die *sauren* Azofarbstoffe durchweg den enzymatischen Eiweißabbau des Pepsins (Merck) und des Magensaftes stärker hemmen. So liegt der Gedanke sehr nahe, daß vielleicht die Sulfogruppen diese Hemmung verursachen könnten, zumal das phenolische Hydroxyl sich auf Grund der Untersuchung mit α- und β-Naphthol und der Methylierung als unwirksam erwiesen hat.

Es wurden daher verschiedene Naphtholsulfonsäuren (Na-Salz) und Komponenten, wie Sulfanilsäure (Na-Salz), Naphthionsäure (Na-Salz), Anilin und Resorcin, die die Azofarbstoffe in ihrem Aufbau enthalten, auf ihre hemmende Wirkung auf den Eiweißabbau untersucht. Es konnten nicht alle Komponenten untersucht werden, da sie zum Teil wasserunlöslich sind.

Die Substanzen kamen in wäßriger Lösung verschiedener Konzentrationen zur Anwendung. Als Ferment diente 0,5 ml 1%ige Pepsinlösung (Pepsin-Merck). Der p_H-Wert wurde wieder nach jedem Versuch gemessen.

Die angegebenen Werte sind Mittelwerte von 3 Bestimmungen und in Tab. 6 und Abb. 4 festgehalten.

Tabelle 6. *Hemmung des Pepsins* (Merck) *durch Farbstoffkomponenten.*

Farbstoffkomponente	Prozentuale Hemmung bei einer Menge von					
	0,5 mg	1 mg	3 mg	5 mg	8 mg	10 mg
Sulfanilsäure: p-Aminobenzolsulfonsäure (Na-Salz)	0	0	0	0	0	0
Naphthionsäure: 1,4-Naphthylaminsulfonsäure (Na-Salz)	0	0	4	8	14	17
2-Naphthol-6-sulfonsäure (Na-Salz)	0	2	10	21	32	40
R-Säure: 2 Naphthol-3,6-disulfonsäure (Na-Salz)	2	6	23	37	97	100
G-Säure: 2-Naphthol-6,8-disulfonsäure (Na-Salz)	3	8	20	35	95	100
Anilin	0	0	0	0	0	0
Resorcin	0	0	0	0	0	0

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß Anilin und Resorcin keinen hemmenden Einfluß ausüben. Daß das Resorcin nicht als Inhibitor wirkt, ist eine weitere Stütze für die Annahme, daß die phenolischen Hydroxylgruppen nicht störend auf den proteolytischen Abbau wirken. Die Sulfanilsäure hemmt ebenfalls nicht, während die Naphthionsäure ab 3 mg wirkt (Abb. 4). Die Naphtholsulfonsäuren rufen eine Hemmung hervor (Abb. 4). Den stärksten Einfluß zeigen die R-Säure (2-Naphthol-3,6-disulfonsaures Natrium) und die G-Säure (2-Naphthol-6,8-disulfonsaures Natrium), die schon ab 0,5 mg hemmen und bei 10 mg in der angewandten Versuchsanordnung eine 100%ige Hemmung aufweisen. Die 2-Naphthol-6-sulfonsäure ist in Konzentration von 1 mg wirksam und hemmt bei 10 mg deutlich (40%).

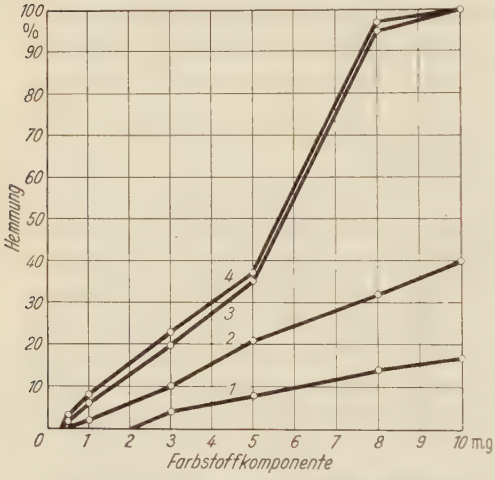

Abb. 4. Hemmung des Pepsins (Merck) durch Farbstoffkomponenten. *1* Naphtionsäure (Na-Salz); *2* 2-Naphthol-6-sulfonsäure (Na-Salz); *3* R-Säure (Na-Salz); *4* G-Säure (Na-Salz).

Um zu prüfen, ob die proteolytische Wirkung des Magensaftes durch diese Komponenten in gleichem Maße gehemmt wird, wurde ihr hemmender Einfluß auch auf das Pepsin des Magensaftes untersucht (Tab. 7, Abb. 5).

Wie die Tab. 7 zeigt, hemmen auch hier *Anilin*, *Resorcin* und die *Sulfanilsäure* die proteolytische Wirkung des Magensaftes *nicht*. *2-Naphthol-6-sulfonsaures Natrium* und besonders die *Naphthionsäure* hemmen ganz geringfügig, während die *R-Säure* und *G-Säure* eine stärkere

Tabelle 7. *Hemmung des Pepsins im Magensaft durch Farbstoffkomponenten.*

Farbstoffkomponente	Prozentuale Hemmung bei einer Menge von					
	0,5 mg	1 mg	3 mg	5 mg	8 mg	10 mg
Sulfanilsäure: p-Aminobenzolsulfonsäure (Na-Salz)	0	0	0	0	0	0
Naphthionsäure: 1,4-Naphthylaminsulfonsäure (Na-Salz)	0	0	0	0	0	5
2-Naphthol-6-sulfonsäure (Na-Salz)	0	0	0	2	10	18
R-Säure: 2-Naphthol-3,6-disulfonsäure (Na-Salz)	0	4	10	20	70	98
G-Säure: 2-Naphthol-6,8-disulfonsäure (Na-Salz)	0	3	8	18	60	95
Anilin	0	0	0	0	0	0
Resorcin	0	0	0	0	0	0

Wirkung hervorrufen (Abb. 5). Letztere bewirken bei Anwendung von 10 mg eine Hemmung von 95—98%.

Beim Vergleich der Werte (Abb. 4 und Abb. 5) ist festzustellen, daß der Kurvenverlauf der gleiche ist. Auffallend ist nur, daß die vier Stoffe eine etwas geringere Hemmung auf den Magensaft (Abb. 5) als auf Pepsin (Merck) (Abb. 4) ausüben; Unterschiede, wie sie auch bei den Farbstoffen beim Eiweißabbau durch Magensaft und Pepsin (Merck) beobachtet wurden. Wahrscheinlich wird dies verursacht durch die noch im Magensaft vorhandenen Schleimstoffe, die eine gewisse schutzkolloide Wirkung ausüben.

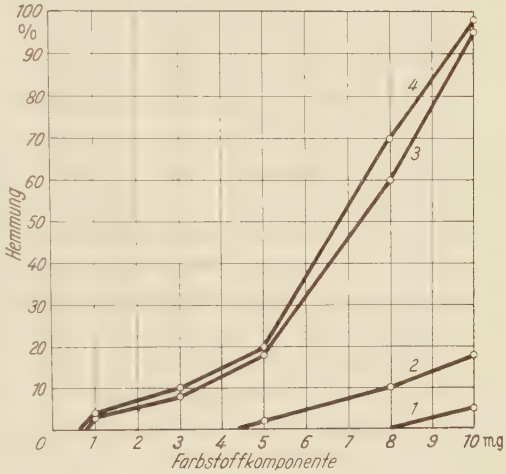

Abb. 5. Hemmung des Pepsins im Magensaft durch Farbstoffkomponenten. *1* Naphthionsäure (Na-Salz); *2* 2-Naphthol-6-sulfonsäure (Na-Salz); *3* R-Säure (Na-Salz); *4* G-Säure (Na-Salz).

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Die angewendeten künstlichen Lebensmittelfarbstoffe vermögen die proteolytische Wirkung des Magensaftes mehr oder weniger stark zu hemmen. Besonders auffallend ist, was für eine Mitwirkung funktioneller Gruppen spricht, daß die *basischen* Farbstoffe eine geringe Hemmung bewirken, während die *sauren* Azofarbstoffe durchweg stärker hemmen.

Die Hydroxylgruppe der Azofarbstoffe scheint diese Hemmung nicht zu verursachen: denn eine Methylierung brachte keine nennenswerte Verminderung der Hemmung, weiterhin erwiesen sich α-, β-Naphthol sowie Resorcin nicht als Inhibitoren.

Das naphthylaminsulfonsaure Natrium *(Naphthionsäure)* hemmt geringfügig. Den stärksten Einfluß besitzen die *2-Naphtholsulfonsäuren* (Abb. 4, 5). Hier sind am wirksamsten die *R-Säure* und *G-Säure* (Na-Salz), dann folgt das *2-Naphthol-6-sulfonsaure Natrium*. Ob die Größe der Hemmung der Naphtholsulfonsäuren von der Zahl der Sulfogruppen abhängig ist, ist fraglich. Die R-Säure und G-Säure mit 2 Sulfogruppen zeigen zwar eine stärkere hemmende Wirkung als die 2-Naphthol-6-sulfonsäure mit einer Sulfogruppe. Offenbar scheinen aber auch andere Einflüsse mitzusprechen, denn bei der Untersuchung der Farbstoffe wurde keine Korrelation zwischen der Größe der Hemmwirkung und der Zahl der Sulfogruppen beobachtet. Es scheint, als ob eine Aminogruppe

die Wirkung der Sulfogruppe abschwäche, denn die Sulfanilsäure und Naphthionsäure zeigen überhaupt keine oder nur eine geringfügige Hemmung. Die angeführten Ergebnisse sprechen für die Annahme, daß die hemmenden Farbstoffe eine Bindung mit Eiweiß eingehen, wodurch die Wirkungsspezifität des Enzyms gestört wird. Ch. Wunderly[3] vertritt neuerdings die Ansicht, daß eine Eiweißfarbstoffbindung besser durch kolloidchemische Überlegungen geklärt werden könnte als durch strukturchemische.

Die beobachtete hemmende Wirkung könnte auf eine Beeinflussung des Substrates zurückgeführt werden. Nach A. Tiselius und H. Henschen[4] ist das Pepsin eine homogene Proteinkomponente, die mit einer negativen Ladung, also anodisch, wandert. Das Pepsinanion verbindet sich mit dem Eiweißkation, entsprechend der positiven Ladung von Eiweißkörpern im sauren Medium. Bei Zugabe einer Azofarbstofflösung ergeben sich somit folgende reagierende Komponenten: das Proteaseanion, das Säureanion der Farbstoffe (oder der Naphtholsulfonsäuren) und das Eiweißkation. Es stellt sich ein Gleichgewicht ein, das bei überwiegender Konzentration der Farbstoffe (oder der Naphtholsulfonsäuren) zu Ungunsten der Magenprotease ausfallen muß, die das Eiweißkation nicht mehr angreifen kann. Die Hemmung der Pepsineinwirkung durch die Azofarbstoffe könnte als eine Blockierung des Eiweißkations durch das Säureanion der Farbstoffe gedeutet werden.

Aus den vorliegenden Befunden kann der Schluß gezogen werden, daß die hemmenden Farbstoffe mit 80—100 mg l (doppelte Menge des bei normaler Färbung zugesetzten Farbstoffes) sich auch bei den Verdauungsvorgängen im Magen ungünstig auswirken könnten. Dies sind die Farbstoffe: *Orange GG*, *Brillantschwarz*, *Naphtholrot S* und *Ponceau 6 R*.

Die anderen angewendeten Farbstoffe sind erst bei höheren Konzentrationen (300—500 mg l) wirksam, die wohl bei normaler Lebensmittelfärbung kaum in Frage kommen.

Literatur.

[1] Diemair, W., u. H. Häuser: Z. Unters. Lebensmittel **92**, 165, 403 (1951). — [2] Werner, E. A.: J. chem. Soc. (London) **115**, 1098 (1919); Arndt, F., u. J. Amende: Angew. Chem. **43**, 444 (1930). — [3] Wunderly, Ch.: Experientia (Basel) **7**, 296 (1951); **8**, 199 (1952). — [4] Tiselius, R., u. H. Henschen: Biochemic. J. **1938**, 1814.

Prof. Dr. Dr. W. Diemair, Frankfurt a. M., Paul-Ehrlich-Str. 40.

Aus dem Universitätsinstitut für Lebensmittelchemie, Frankfurt am Main.

Künstliche Farbstoffe und Fermentreaktionen.

4. Mitteilung.

Ihr Einfluß auf Trypsin und Duodenalsaft.

Von

W. Diemair und K. Boekhoff.

Mit 3 Textabbildungen.

(Eingegangen am 18. März 1953.)

In Fortsetzung unserer Untersuchungen[1] wurde verfolgt, inwieweit der Eiweißabbau durch Trypsin und Duodenalsaft durch künstliche Farbstoffe beeinträchtigt wird. Um diese Vorgänge genauer festlegen zu können, war es erforderlich, eine empfindliche und für den vorliegenden Zweck geeignete Methode ausfindig zu machen. Für den Nachweis der Proteinase liegt eine große Zahl verschiedener Methoden vor. Diese beruhen auf der Bestimmung sehr unterschiedlicher Erscheinungen, welche den Abbau der Proteinmoleküle charakterisieren. Man kann die durchschnittliche Molekülgröße bestimmen durch die Messung der Viscosität oder der Trübung beim Zusatz von Fällungsmitteln wie Essigsäure und Sulfosalicylsäure[2]. Andere Methoden beruhen auf der Bestimmung der beim Ablauf der Proteolyse freiwerdenden Amino- bzw. Carboxylgruppen durch Titration in Gegenwart von Formaldehyd, Alkohol oder Aceton[3] oder auf der Freilegung des Stickstoffes mit salpetriger Säure nach van Slyke[4]. Weiter existieren verschiedene Verfahren, bei denen der in gewissen Eiweißfällungsmitteln wie Sulfosalicylsäure, Trichloressigsäure und Zinksulfatlösung lösliche Anteil des Substrates durch Bestimmung des Stickstoffs (sogenannter Rest-N) oder durch spezifische Farbreaktionen auf einzelne Aminosäuren gemessen wird[5].

Dabei war zu berücksichtigen, daß die bekannten titrimetrischen Verfahren und solche, die auf spezifischen Farbreaktionen beruhen, infolge der Eigenfarbe der Farbstofflösungen ausscheiden mußten. Ferner konnten die Methoden, die auf der Bestimmung des Stickstoffs fußen, wegen des Eigenstickstoffs der Farbstoffe nicht angewendet werden. Als Testmethode erwies sich das Verfahren nach J. Baumann[6] für die vorliegenden Zwecke als sehr gut geeignet. Mit Hilfe dieser Methode war es möglich, die Einflußnahme der Farbstoffe auf den tryptischen Eiweißabbau mit Sicherheit festzuhalten.

Prinzip der Methode.

Eine Caseinlösung bekannten Gehaltes wird solange hydrolisiert, bis keine mit Eisessig-Alkohol bzw. Sulfosalicylsäure mehr fällbaren Spaltprodukte auftreten. Als Maß für die Aktivität dient die kleinste Enzymmenge, die unter bestimmten, genau einzuhaltenden Bedingungen fähig ist, diesen Grad der Aufspaltung zu erreichen. Um beim Testversuch dem mittleren p_H-Wert des Darmchymus des Menschen etwa gleich zu kommen, wurde die Proteinase bei p_H 7 bestimmt. Als Puffer wurde Phosphatpuffer verwendet (22,69 g primäres Kaliumphosphat nach Sörensen und 29,69 g sekundäres Natriumphosphat nach Sörensen auf 500 ml destilliertes Wasser aufgefüllt). Die Gewinnung des Caseins erfolgte nach K. L. Linderstrøm-Lang[4].

Für die Versuchsanordnung war eine $0{,}1^0/_{00}$ige Caseinlösung erforderlich, die täglich frisch aus einer ebenfalls frisch hergestellten $1^0{}_{00}$igen Caseinlösung bereitet wurde:

0,2 g Casein werden in etwa 20—30 ml destilliertem Wasser mit 0,1 n NaOH-Lösung durch Aufkochen gelöst. Anschließend wird mit 0,1 n Salzsäure gegen Lackmus neutralisiert und auf 200 ml aufgefüllt. Diese $1^0{}_{00}$ige Lösung soll vollständig klar, höchsten leicht opalescent sein.

Für die Herstellung der $0{,}1^0/_{00}$igen Caseinlösung mußte eine zehnfache Verdünnung vorgenommen werden, wobei gleichzeitig gepuffert wurde: 20 ml $1^0{}_{00}$ige Caseinlösung werden mit 10 ml Phosphatpuffer versetzt und auf 200 ml mit Wasser aufgefüllt. Als Fermentlösung diente eine Trypsinlösung 1:2000 (Trypsin-Merck). Zur Anwendung kamen die wasserlöslichen Azo-, die heterocyclischen Chinon-, die Triphenylmethanfarbstoffe und Nigrosin in wäßrigen Lösungen. Der Einfluß der fettlöslichen Azofarbstoffe konnte mit dieser Versuchsanordnung nicht studiert werden.

Ausführung: Es werden 10 Reagensgläser vorbereitet. Jedes Gläschen, außer dem ersten, wird mit 1 ml destilliertem Wasser beschickt. Das erste und das zweite Reagensglas erhalten je 1 ml Fermentlösung. Es wird nun in folgender Weise eine Verdünnungsreihe mit dem Faktor 2 hergestellt: Nach guter Durchmischung der Fermentverdünnung im zweiten Ansatz wird 1 ml in das nächstfolgende Gläschen übertragen, wieder gut gemischt und danach 1 ml in das vierte Reagensglas pipettiert. Dieses Verfahren wiederholt sich bis zur zehnten Probe; der daraus entnommene Milliliter wird verworfen. Nach Verdünnung der Fermentlösung wird zu jeder Probe 1 ml Farbstofflösung verschiedenster Konzentration hinzugegeben. Beim Blindversuch wird an Stelle der Farbstofflösung 1 ml destilliertes Wasser angewendet. Den Proben werden nacheinander je 2 ml der gepufferten $0{,}1^0{}_{00}$igen Caseinlösung zugefügt. Sämtliche Ansätze werden 30 min lang im Thermostaten bei 38° C gehalten. Nach rascher Abkühlung werden in jedes Gläschen 7 Tropfen Alkohol-Eisessig (10 ml Eisessig auf 100 ml $90^0{}_0$igen Alkohol) und 6 Tropfen 20%ige Sulfosalicylsäurelösung gegeben. Es wird nun festgestellt, bis zu welcher Fermentverdünnung ein vollständiger Caseinabbau stattgefunden hat, d. h. keine Ausflockung nach dem Säurezusatz erfolgt ist. Das erste Gläschen ohne Trübung stellt den Grenzwert dar. Es ist darauf zu achten, daß diese Arbeitsbedingungen genauestens eingehalten werden und der Versuch genau bei p_H 7 durchgeführt wird, da sonst Versuchsfehler entstehen können.

Auswertung: Die Berechnung der Trypsin-Aktivität erfolgt nach Baumann-Einheiten. Eine Baumann-Einheit (B. E.) ist gleich der Enzymaktivität von 1 ml Enzymlösung, die 0,2 mg Casein unter obigen Bedingungen in mit Sulfosalicylsäure nicht mehr fällbare Produkte verwandelt. In der Reihe der Spaltansätze gibt der reziproke Wert der in der klaren Probe vorliegenden Verdünnung sofort die Trypsineinheit an = (B. E.).

Die Farbstoffe kamen bis zu 1 mg (entsprechend 250 mg l) in der angewandten Versuchsanordnung zur Einwirkung. Eine höhere Farbstoffkonzentration konnte nicht angewendet werden, da hier Schwierigkeiten bei der Auswertung eintraten. Bei hoher Farbstoffkonzentration ist die Trübung schwer erkennbar. Aus diesem Grunde konnte der Einfluß von *Brillantschwarz* und *Nigrosin LR* auch nur bis 0,2 bzw. 0,1 mg bestimmt werden, da diese beiden Farbstoffe eine sehr intensive Farbkraft besitzen.

Der Einfluß der Farbstoffe *Rhodamin B*, *Rhodulinorange NO* und *Erythrosin* auf den tryptischen Abbau konnte in dieser Versuchsanordnung *nicht* untersucht werden, weil sich die Farbstofflösungen bei Zugabe einiger Tropfen Sulfosalicylsäure trüben.

Die berechneten Werte der Tab. 1 u. 2 und Abb. 1 u. 2 stellen Mittelwerte aus 3 Bestimmungen dar.

Tabelle 1. *Der Einfluß der Azofarbstoffe auf Trypsin (Merck) und Duodenalsaft*

Farbstoff	mg Farbstoff in 4 ml	Grenzwert Glas Nr.	B. E. (BAUMANN-Einheiten)	Hemmung in Prozent
Blindversuch ohne Farbstoff	—	5	16	0
Bordeaux R	0,05	5	16	0
„ „	0,1	5	16	0
„ „	0,3	4	8	50
„ „	0,5	3	4	75
„ „	1	3	4	75
Brillantschwarz	0,01	5	16	0
„	0,05	4	8	50
„	0,1	3	4	75
„	0,2	3	4	75
Cochenillerot A	1	5	16	0
Echtgelb extra	1	5	16	0
Echtrot E	1	5	16	0
Gelb 27 175	1	5	16	0
Naphthalrot S	1	5	16	0
Orange GG	1	5	16	0
Orange SXX	0,05	4—5	12	25
„ „	0,1	3—4	6	62
„ „	0,3	3	4	75
„ „	0,5	2—3	3	81
„ „	0,6	2	2	87
„ „	0,8	1	1	93
„ „	1	—	0	100
Ponceau 6R	1	5	16	0
Tartrazin XX	1	5	16	0
Thiazinbrau R	1	5	16	0

Wie aus den Tab. 1 und 2 zu ersehen ist, üben *Bordeaux*, *Brillantschwarz*, *Orange SXX*, *Lichtgrün SF* und *Patentblau AE* eine hemmende Wirkung auf den tryptischen Eiweißabbau aus. Die übrigen Farbstoffe

Tabelle 2. *Der Einfluß der heterocyclischen Chinon-, Triphenylmethanfarbstoffe und Nigrosin auf Trypsin (Merck) und Duodenalsaft.*

Farbstoff	mg Farbstoff in 4 ml	Grenzwert Glas Nr.	B. E. (Baumann-Einheiten)	Hemmung in Prozent
Blindversuch ohne Farbstoff	—	5	16	0
Erythrosin	—		—	
Rhodamin B				
Rhodulin orange NO	—			
Lichtgrün SF	0,1	5	16	0
„ „	0,3	4—5	12	25
„ „	0,5	4	8	50
„ „	0,8	3—4	6	62
„ „	1	3	4	75
Patentblau AE	0,1	5	16	0
„ „	0,5	4—5	12	25
„ „	1	4	8	50
Nigrosin LR	0,1	5	16	0

beeinflussen den Abbau in der gewählten Konzentration überhaupt nicht. Besonders auffallend ist die Wirkung von *Brillantschwarz* und *Orange SXX*. In der angewandten Versuchsanordnung verursachen 0,1 mg *Brillantschwarz* eine 75%ige Hemmung und 0,1 mg *Orange SXX* eine 62%ige Hemmung. Beide Farbstoffe sind schon bei 0,05 mg (12,5 mg/l) wirksam. *Bordeaux R* verursacht eine Hemmung ab 0,2 mg (50 mg/l) und zeigt bei Zugabe von 0,3 mg eine Hemmung von 50% (Abb. 1). Die Abb. 2 zeigt, daß *Lichtgrün SF* ab 0,2 mg und *Patentblau AE* ab 0,3 mg hemmen. Diese entsprechen einer Farbstoffkonzentration von 50—75 mg/l.

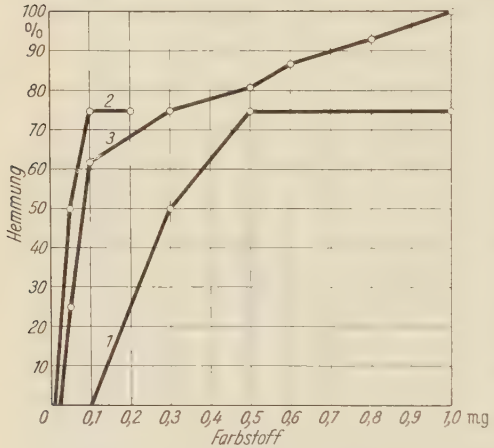

Abb. 1. *Hemmung des Trypsins (Merck) und Duodenalsaftes durch Azofarbstoffe (in Prozent).* *1* Bordeaux R; *2* Brillantschwarz; *3* Orange SXX.

Das wichtigste Ferment des Duodenalsaftes* ist das Trypsin. Es wurde daher der Einfluß der Farbstoffe auf den tryptischen Eiweißabbau durch Duodenalsaft untersucht. Der Duodenalsaft wurde mit 1—2 Tropfen Toluol versetzt und im Eisschrank aufbewahrt. Er blieb so im Enzymgehalt 3 Wochen lang unverändert. Es wurde, um bessere

* Dieser wurde uns freundlicherweise von der Universitätsklinik für Innere Medizin zur Verfügung gestellt, wofür auch an dieser Stelle unser verbindlichster Dank ausgesprochen sei.

Vergleichsmöglichkeiten zu erhalten, eine Fermentmenge gewählt, die der Aktivität der Trypsinlösung 1:2000 entsprach. Die Vorversuche ergaben, daß eine Mischung von 4 ml Duodenalsaft in 100 ml destilliertem Wasser der Trypsinlösung 1:2000 weitgehend gleichkommt. Der Blindversuch ohne Farbstoff ergab hier, wie das Gläschen Nr. 5, den Grenzwert mit 16 Baumann-Einheiten (B. E.). Es kamen die Azofarbstoffe, die heterocyclischen Chinon-, die Triphenylmethanfarbstoffe und das Nigrosin in wäßriger Lösung verschiedenster Konzentrationen zur Untersuchung. Die experimentellen Untersuchungen führten zu den gleichen Ergebnissen, wie diejenigen mit Trypsinlösung (Trypsin-Merck), die in Tab. 1 und 2 und Abb. 1 und 2 festgehalten sind.

Einfluß der Farbstoffkomponenten auf Trypsin (Merck) und Duodenalsaft.

Die Werte der Tab. 1 u. 2 zeigen, daß einige Azofarbstoffe und die beiden basischen Triphenylmethanfarbstoffe den Eiweißabbau durch Trypsin (Merck) und Duodenalsaft hemmen. Um nun festzustellen, welche Bestandteile oder Gruppen jener Farbstoffe diese Hemmung verursachen, wurde der Einfluß einiger Komponenten, aus denen die Farbstoffe zusammengesetzt sind, auf den tryptischen Abbau nach der oben angegebenen Versuchsanordnung untersucht. Die Versuche wurden durchgeführt mit Trypsinlösung 1:2000 und Duodenalsaft 1:25, entsprechend der Trypsinlösung 1:2000. Diese Untersuchungen boten einige Schwierigkeiten, da auch hier wieder nur wasserlösliche Substanzen zur Anwendung kommen konnten, weil sonst Trübungen entstehen, die die Ermittlung des Grenzwertes unmöglich machen. Daher konnte die Wirkung einiger Farbstoffbestandteile nicht festgestellt werden. Die Substanzen kamen in wäßriger Lösung verschiedenster Konzentrationen zur Anwendung.

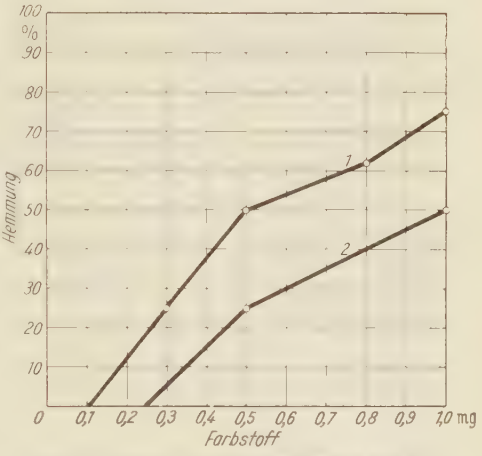

Abb. 2. *Hemmung des Trypsins (Merck) und Duodenalsaftes durch Triphenylmethanfarbstoffe* (%). *1* Lichtgrün SF gelblich; *2* Patentblau AE.

Die Versuchsergebnisse, Mittelwerte aus 3 Bestimmungen, sind in Tab. 3 festgehalten.

Die *Naphtholsulfonsäuren*, *2-Naphthol-6-sulfonsäure* (Na-Salz), die *R-Säure*: *2-Naphthol-3,6-disulfonsäure* (Na-Salz) und die *G-Säure*: *2-Naphthol-6,8-disulfonsäure* (Na-Salz) üben keine hemmende Wirkung auf

Trypsin (Merck) und Duodenalsaft aus: auch die *Naphthionsäure* (Na-Salz), *Sulfanilsäure* (Na-Salz), *Anilin*, *α-Naphthylamin* und *Resorcin* tun dies nicht. Interesseshalber wurden diese Substanzen (außer Naphthylamin) bis zu 5 mg einwirken gelassen. Aber trotz dieser hohen Konzentration blieben sie auch hier auf den tryptischen Abbau ohne Einfluß. Während *β*-Naphthol ab 0,4 mg den Abbau hemmt (Abb. 3), zeigt *α-Naphthol* bis zu 0,5 mg keine hemmende Wirkung. Die Bestimmungen mit α-Naphthol erwiesen sich als sehr schwierig. Bis zur Zugabe von 0,5 mg war deutlich zu erkennen, daß hier keine Hemmung vorliegt. Wahrscheinlich tritt eine Hemmung ab 0.8 mg auf. Dies ist aber fraglich, da bei Zugabe von α-Naphthol sowieso eine geringe Trübung entsteht, so daß in höherer Konzentration die einwandfreie Feststellung des Grenzwertes schwierig war.

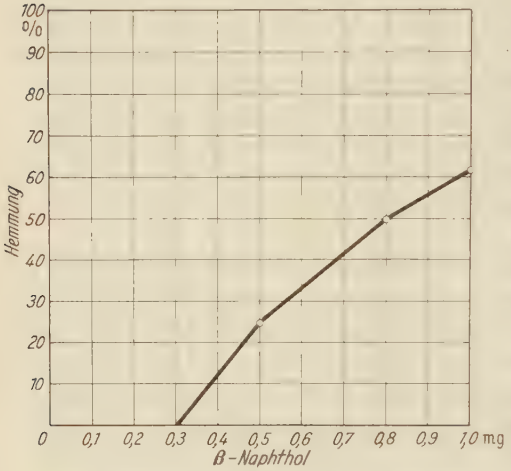

Abb. 3. *Hemmung des Trypsins (Merck) und Duodenalsaftes durch β-Naphthol.*

Tabelle 3.

Der Einfluß der Farbstoffkomponenten auf Trypsin (Merck) und Duodenalsaft.

Komponente	mg Farbstoff in 4 ml	Grenzwert Glas Nr.	B. E. (Baumann-Einheiten)	Hemmung in Prozent
Anilin	1	5	16	0
α-Naphthylamin	1	5	16	0
α-Naphthol	0,3	5	16	0
„	0,5	5	16	0
β-Naphthol	0,3	5	16	0
„	0,5	4—5	12	25
„	0,8	4	8	50
„	1	3—4	6	62
Resorcin	1	5	16	0
Sulfanilsäure (Na-Salz): p-Aminobenzolsulfonsäure	1	5	16	0
Naphthionsäure (Na-Salz): 1,4-Naphthylaminsulfonsäure	1	5	16	0
2-Naphthol-6-sulfonsäure (Na-Salz)	1	5	16	0
R-Säure: 2-Naphthol-3,6-disulfonsäure (Na-Salz)	1	5	16	0
G-Säure: 2-Naphthol-6,8-disulfonsäure (Na-Salz)	1	5	16	0

Besprechung der Ergebnisse.

Die beiden basischen Triphenylmethanfarbstoffe *Lichtgrün SF* und *Patentblau AE*, ferner die Azofarbstoffe *Orange SXX*, *Brillantschwarz* und *Bordeaux R* hemmen den Eiweißabbau durch Trypsin (Merck) u. Duodenalsaft.

Die Hemmung durch *Lichtgrün* und *Patentblau* kann möglicherweise auf eine Beeinflussung des Substrats zurückgeführt werden. Hier tritt der entgegengesetzte Fall ein, wie bei der Hemmung der Pepsineinwirkung durch Azofarbstoffe. Das Trypsin ist im Gegensatz zu Pepsin auf anionisch geladenes Eiweiß eingestellt. Bei den vorliegenden Untersuchungen tritt nun als Konkurrent des Trypsins der basische Farbstoff auf. Das Eiweißanion (entsprechend der negativen Ladung eines Eiweißkörpers im alkalischen Medium) wird durch die hohe Konzentration des Farbstoffes blockiert. Hierdurch wird das Trypsin zurückgedrängt und kann so das Eiweißanion nicht mehr angreifen. Worauf die Hemmung der 3 Azofarbstoffe zurückzuführen ist, konnte nicht vollständig geklärt werden. Fest steht, daß die Azogruppe diese Hemmung nicht verursachen kann, da die anderen angewandten Azofarbstoffe keine hemmende Wirkung besitzen. Der Farbstoff *Orange SXX* ist das Kuppelungsprodukt von diazotierter Sulfanilsäure und α-Naphthol. Wie aus der Tab. 3 hervorgeht, ist die Sulfanilsäure ohne Einfluß, ebenso die Azogruppe. α-Naphthol ist bis 0,5 mg in der angewandten Versuchsanordnung unwirksam, ab 0,8 mg aber sehr wahrscheinlich wirksam. Dadurch allein kann die Tatsache nicht geklärt werden, daß der Farbstoff schon ab 0,05 mg hemmend wirkt. — *Brillantschwarz* und *Bordeaux* besitzen in ihrem Aufbau als Kuppelungskomponenten die R-Säure und weiter das α-Naphthylamin. Beide Substanzen sind ebenfalls unwirksam. Die Beispiele dieser Azofarbstoffe zeigen, daß das Verhalten der Farbstoffkomponenten nicht ohne weiteres auf das Verhalten des ganzen Moleküls übertragen werden darf oder — mit anderen Worten — die Hemmwirkung der Farbstoffe ist nicht gleich der Summe der Wirkung seiner Bestandteile. Demnach sind hier die Einwirkungen auf den tryptischen Abbau weniger übersichtlich als auf den peptischen, bei dem wahrscheinlich gemacht werden konnte, daß verschiedene funktionelle Gruppen für die Hemmung verantwortlich sind.

Orange SXX und *Brillantschwarz* hemmen den tryptischen Eiweißabbau ab einer Konzentration von 12,5 mg l. *Bordeaux R* ab 50 mg/l und *Lichtgrün* und *Patentblau* ab 50—75 mg l. Da diese Konzentration ungefähr derjenigen gleichkommt, die zur Färbung der Lebensmittel angewendet wird, ist es durchaus möglich, daß sich diese Farbstoffe auch bei den Verdauungsvorgängen im Organismus ungünstig auswirken können.

Basische Farbstoffe sollten zur Färbung von Lebensmitteln keine Verwendung finden, da sie auf den Zellkern einwirken und der schwach basische Charakter mit einflußnehmend auf physiologische Wirkungen sein könnte.

Literatur.

[1] Diemair, W., u. H. Häuser: Z. Unters. Lebensmittel **92**, 165, 403 (1951); — [2] Rona, P., u. H. Kleinmann: Biochem. Z. **155**, 34 (1925); **169**, 320 (1926); **177**, 107 (1926); vgl. diese Z. **80**, 126 (1930). — [3] Willstätter, R. u. Mitarb. Hoppe-Seiler's Z. physiol. Chem. **161**, 190 (1926). — [4] van Slyke, D. D.: Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 3170 (1910); vgl. diese Z. **52**, 254 (1913). — [5] Nadeau, G. F.: J. Amer. chem. Soc. **57**, 1363 (1935) - Merten R., u. R. Rotzer: Klin. Wschr. **27**, 587 (1949). — [6] Baumann, J.: Z. ges. exper. Med. **91**, 120 (1933). — [7] Linderstrøm-Lang, K. L.: C. R. Trav. Labor. Carlsberg (Kopenhagen) **17**, 9 (1929).

Prof. Dr. Dr. W. Diemair, Frankfurt a.M., Paul-Ehrlich-Str. 40.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Hochfrequenztitrationen. Einen direkt anzeigenden Frequenzmesser und ein Gerät, mit dem auch Frequenzänderungen in der Zeiteinheit abgelesen werden können, d. h. einen Differential-Frequenzmesser haben W. J. Blaedel und H. V. Malmstadt[1] zur Verwendung bei Hochfrequenztitrationen entwickelt. Je nach Schärfe der bei derartigen Titrationen beobachteten Knickpunkte kann die Titration am Frequenzzeiger oder am Differentialfrequenzzeiger direkt abgelesen werden.

Die Apparatur arbeitet wie folgt: Zunächst wird die sinusförmige Eingangswechselspannung verstärkt und durch einen Begrenzer in Rechteckspannung umgeformt. Die mittlere Stromstärke dieser Rechteckspannung wird mittels Gleichrichter und RC-Integrator („Impuls-Former") auf ein Milliamperemeter übertragen und dort direkt abgelesen oder durch einen Schreiber registriert. Eine Titration kann mit diesem Teil der Apparatur also in üblicher Weise verfolgt werden, da der Frequenzzeiger laufend die Zwischenfrequenz anzeigt, die nach Zugabe einer bestimmten Menge der Titrierflüssigkeit auftritt. Wird die Frequenzänderung abgelesen, die je Tropfen Titrierflüssigkeit eintritt, so können auch Differentialtitrationen ausgeführt werden. Soll diese Frequenzänderung laufend angezeigt werden, so wird die Apparatur in folgender Weise ergänzt. Die Impulse des RC-Integrators werden durch ein induktiv angekoppeltes Filter in eine mittlere Gleichspannung verwandelt, die der Eingangsfrequenz direkt proportional ist. Diese mittlere Gleichspannung wird in einem einstufigen Verstärker 100fach verstärkt und mittels RC-Differentiators differenziert, so daß die Ausgangsspannung dieses Differentiators den zeitlichen Veränderungen der Eingangsfrequenz proportional ist. Sie wird mittels Röhrenvoltmeter direkt angezeigt oder auch über einen Schreiber registriert. Eine Differentialtitration gestaltet sich dann an diesem Differentialanzeiger, der bis zu 50 kHz Zwischenfrequenz weitgehend linear arbeitet, sehr einfach. Während die Titrierflüssigkeit mit einer Geschwindigkeit von 0,01 bis 0,02 ml in der Sekunde in stetem Strom zufließt, zeigt das Röhrenvoltmeter fast

[1] Analyt. Chemistry **24**, 450 (1952). Univ. of Wisconsin, Madison, Wis. (USA).

unverzögert an, in welchem Maß sich die Zwischenfrequenz je Sekunde ändert, d. h. es gibt die Steigung der Titrationskurve an, die im Äquivalenzpunkt sich deutlich ändert und am Röhrenvoltmeter dann durch einen mehr oder weniger großen Sprung der Anzeige erkannt werden kann. Die Verzögerung der Anzeige hängt von der Zeitkonstante RC des Differentiators ab. Sie kann so klein gehalten werden, daß der Fehler sich auf eine Zugabe von 0,01 ml Titrationsflüssigkeit nicht bemerkbar macht.

Die genaue Beschreibung der Apparatur kann hier nicht gegeben werden. Es sei auf die sehr ausführliche Darstellung im Original verwiesen.

Die gleichen Verfasser haben diese neue Apparatur zur vergleichenden Bewertung des gewöhnlichen Titrationsverfahrens mit der Anzeige der Zwischenfrequenz und des Differentialverfahrens mit dem Differentialanzeiger bei Säure-Basen-, Fällungs- und Komplexbildungs-Titrationen mit dem 30 MHz-Titrimeter benutzt[1,2] Wie aus der Abb. 1 erkennbar, und wie durch das Experiment bestätigt

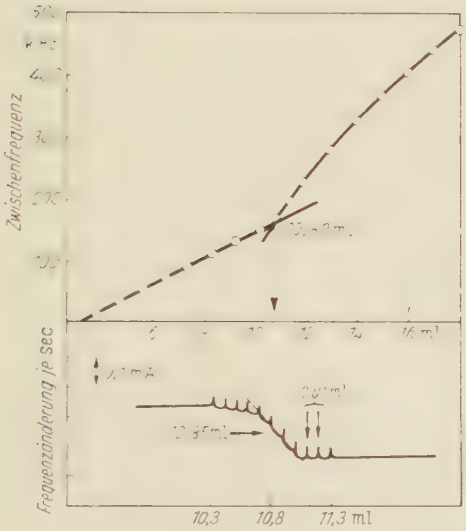

Abb. 1.

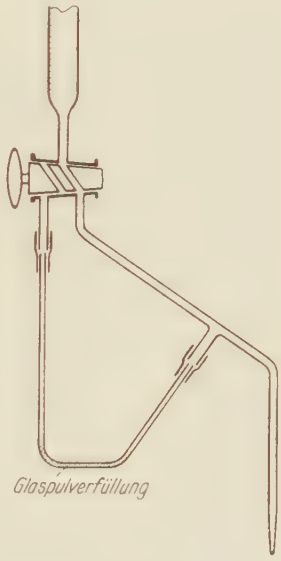

Abb. 2.

Abb. 1. Titration von NaCl mit 0,1 m Quecksilberperchloratlösung. (Theoretischer Äquivalenzpunkt: 10,86 ml).

Abb. 2. Bürette mit Bremsfilter für steten Abfluß mit 0,01 ml je sec.

wird, sind Titrationen nach dem Differentialverfahren dem gewöhnlichen Verfahren stets dann überlegen, wenn sich die Zwischenfrequenz mit der Zugabe an Titrierflüssigkeit nur wenig ändert, oder vor allem wenn sie dieser nicht linear proportional ist. Derartige Umstände liegen auch dann vor, wenn zwei dicht beieinander liegende Äquivalenzpunkte bestimmt werden sollen, wie z. B. bei der

[1] Analyt. Chemistry **24**, 455 (1952). Univ. of Wisconsin, Madison, Wis. (USA).

[2] W. J. Blaedel und H. V. Malmstadt, Analyt. Chemistry **22**, 734 (1950); vgl. diese Z. **132**, 288 (1951).

Titration carbonathaltiger Natronlauge mit Salzsäure, die nach dem Differentialverfahren zuverlässig gelingt. Darüber hinaus sind Differentialtitrationen grundsätzlich schneller ausführbar. Reaktionen mit geringer Reaktionsgeschwindigkeit können jedoch nicht zur differentiellen Titration ausgenutzt werden.

Differentialtitrationen mit direkter Anzeige erfordern einen steten Zufluß der Titrierflüssigkeit, für den die in Abb. 2 wiedergegebene Bürette angegeben ist. Diese Bürette wird entweder in gewöhnlicher Weise verwendet oder man leitet den Flüssigkeitsstrom durch ein etwa 4 cm langes Bremsfilter aus Glaspulver (Durchmesser 2 mm, Korngröße entspr. 100–200 Maschensieb), wodurch ein steter Abfluß aus der Bürette von etwa 0,01 ml je sec erzielt wird, der je nach Korngröße, Länge und Durchmesser des Bremsfilters eingestellt werden kann.

K. Cruse.

Fällungen aus homogener Lösung. Bei diesen Methoden wird das fällende Ion nicht in Gestalt einer Reagenslösung unmittelbar zur Probelösung gefügt, sondern erst in der Probelösung durch eine geeignete Reaktion möglichst allmählich, aber an jedem Punkte der Lösung gleichmäßig in seiner Konzentration wachsend, erzeugt. Auf diese Weise werden schädliche lokale Überschüsse des Reagenses und Mitfällung störender Elemente vermieden. Die erhaltenen Niederschläge sind dicht, grob kristallin, rein, gut filtrierbar und waschbar. Damit sind meist auch die günstigsten Bedingungen zu Trennungen gegeben oder solche leicht zu schaffen. Bei den älteren Verfahren dieser Art handelt es sich meist um hydrolytische Fällungen, die durch fortschreitende asymptotische Neutralisation vermittels verschiedener Reaktionssysteme quantitativ zu gestalten sind. Unter den neueren Methoden finden sich auch solche zur Fällung von Phosphaten, Oxalaten, Sulfaten u. a.

Eine Übersicht über diese Methoden geben H. H. Willard[1] und in der letzten Zeit L. Gordon[2]. Sie führen u. a. folgende Methoden an, die zum Teil auch kurz beschrieben werden: *Fällung von Metallhydroxylen unter Verwendung der Hydrolyse von Harnstoff (Aluminium*[3a]*, Gallium, Yttrium*[3b]*, Thorium*[3c]*, Eisen*[3d]*, Zinn, Zirkonium*[2]*)*, der *Hydrolyse von Acetamid (Titan*[1]*), von Hexamethylentetramin (Thorium*[3e]*)*; *Fällung von Oxalaten unter Verwendung der Hydrolyse von Harnstoff (Calcium*[3f]*), von Äthyloxalat (Calcium und Magnesium*[3g]*, Zink*[3h]*)*; *von Sulfaten unter Verwendung der Hydrolyse von Dimethylsulfat (Barium, Strontium, Calcium*[3i]*), Fällung von Carbonaten (Lanthan und Praseodym) mit Trichloracetat*; *von Jodaten (Thorium, Zirkonium)* mit *Jod*, *von Bariumchromat mit Dichromat und Harnstoff*[2]*).*

Nach H. H. Willard und H. Freund[4] kann *Hafnium von Zirkonium* durch fraktionierte *Fällung der Äthylphosphate* getrennt werden, die durch *Hydrolyse von Triäthylphosphat* in kochender 6 n Schwefelsäure entstehen. — Mit *Trimethylphosphat* in 3,6 n salz- oder schwefelsaurer Lösung fällt nach H. H. Willard und R. B. Hahn[5] *Zirkonium* bei 12—15stündigem Erhitzen als leicht filtrierbarer Niederschlag, der beim Glühen auf 900—950 C in Zirkoniumpyrophosphat, $Zr_2P_2O_7$, übergeht, das gewogen wird. Mit *Metaphosphorsäure* bildet Zirkonium einen löslichen Komplex, aus dessen Lösung sich beim Stehen bei Zimmertemperatur das Zirkonium ebenfalls vollständig abscheidet. Es wird wieder als $Zr_2P_2O_7$ gewogen. Beide Verfahren eignen sich zur Trennung des Zirkoniums von anderen Elementen.

---

[1] Analyt. Chemistry **22**, 1372 (1950). Univ. of Michigan, Ann Arbor, Mich. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **24**, 459 (1952). Syracuse Univ., Syracuse, N.Y. (USA).

[3] Vgl. diese Z. [a] **117**, 69 (1939); [b] **113**, 133 (1938); [c] **130**, 73 (1950); [d] **134**, 49 (1951/52); [e] **113**, 219 (1938); [f] **131**, 138 (1950); [g] **131**, 130 (1950); [h] **134**, 134 (1951/52); [i] **134**, 216 (1951/52).

[4] Ind. Engng. Chem. anal., Edit. **18**, 195 (1946).

[5] Analyt. Chemistry **21**, 293 (1949).

— J. R. Gump und G. R. Sherwood[1] stellten fest, daß *Zirkonium und Hafnium* als gut ausgebildete kristalline *Arsenate* ausfallen, wenn man die Lösungen der Metallsalze mit Arsenit versetzt und Arsenat-Ionen in der Lösung durch Oxydation mit zugesetzter Salpetersäure allmählich entstehen läßt.

Die *Hydrolyse von Methyloxalat* benutzten L. Gordon, R. A. Brandt, L. L. Quill und M. L. Salutsky[2] zur fraktionierten Trennung von *Lanthan-Cer-* sowie *Lanthan-Praseodym*-Gemischen in Form der Oxalate und erzielen dabei bedeutend bessere Effekte als bei der üblichen Fällung aus heterogener Lösung. — Nach H. H. Willard und L. Gordon[3] kann das Fällungsverfahren mit Methyloxalat aus homogener Lösung zu einer sehr guten *Bestimmung von Thorium und seltenen Erden im Monazitsand* dienen. R. Lang.

Die Fällung von Calcium aus homogener Lösung mit Methyloxalat empfehlen L. Gordon und A. F. Wroczynski[4]. Calciumoxalat scheidet sich in Form gut ausgebildeter Kristalle ab, die leicht zu filtrieren und auszuwaschen sind. Von anwesenden 100 mg Magnesium können 20—100 mg Ca in einfacher Fällung einwandfrei getrennt werden. Das Verfahren ist viel genauer als die übliche Trennungsmethode (Fällung des Calciums mit Ammoniumoxalat aus ammoniakalischer Lösung) und ebenso genau wie die Ca-Fällung aus homogener Lösung nach der Harnstoffmethode[5]. — *Ausführung.* Man bringt die auf 150 ml verdünnte Lösung der Chloride von Calcium und Magnesium mit Salzsäure oder Ammoniak auf p_H 4,7, setzt 100 ml 2,5 molaren Essigsaure-Acetatpuffer (Molverhältnis von Essigsäure und Acetat 1:1) und 10 g aus Methanol unkristallisiertes Methyloxalat zu, erhitzt auf 90° C und beläßt im bedeckten Glas unter gelegentlichem Rühren 2,5 Std lang bei dieser Temperatur. Zur Vorsicht (um sicher vollständige Fällung zu erreichen) fügt man 10 min vor dem Filtrieren 10 ml einer 0,5 g Ammoniumoxalat enthaltenden Lösung zu. Nach schnellem Kuhlen auf Raumtemperatur filtriert man durch einen Filtertiegel mittlerer Porenweite, wascht mit 1%iger Ammoniumoxalatlösung, trocknet, erhitzt 2 Std auf 500° C, befeuchtet mit einigen Tropfen gesättigter Ammoniumcarbonatlösung, trocknet nach 1 Std bei 110° C und wägt als $CaCO_3$.

Bei der Bestimmung von Barium als Sulfat benutzten W. F. Wagner und I. A. Wuellner[6] die langsame Hydrolyse der *Amidosulfonsäure* zur Lieferung der Sulfat-Ionen. Bariumsulfat fällt als grobkristalliner Niederschlag, der kaum mitgefallte Verunreinigungen enthält, nur kurze Digestion verlangt, schnell filtriert und leicht auswaschbar ist. 1—100 mg (selbst bis 150 mg) Ba können auf diese Art bestimmt werden. — *Arbeitsgang.* Man bringt die zu prüfende Lösung auf annähernd 100 ml, fugt 1 g feste Amidosulfonsäure zu und digeriert am Wasserbad 30 min lang ab Beginn der ersten Trübung. Der gut absetzende grobe Niederschlag wird auf einem Filtertiegel gesammelt, mit heißem Wasser gewaschen und nach Glühen in einem Muffelofen bei mindestens 900° C zur Wägung gebracht. Ca^{++} und Fe^{3+} (bis zu etwa 200 mg), Mg^{++}, H_3PO_4 (bis 500 mg), HNO_3 (100 mg) stören nicht. Sr ist nur in Spuren zulässig. Der Zeitbedarf der Bildung des Niederschlages beträgt bis zu 12 min.

[1] Analyt. Chemistry **22**, 496 (1950).
[2] Analyt. Chemistry **23**, 1811 (1951).
[3] Analyt. Chemistry **20**, 165 (1948); vgl. diese Z. **130**, 73 (1950).
[4] Analyt. Chemistry **24**, 896 (1952); Syracuse Univ., Syracuse, N.Y. (USA).
[5] Ingols, R. S., und P. E. Murray: Analyt. Chemistry **21**, 525 (1949); vgl. diese Z. **131**, 138 (1950).
[6] Analyt. Chemistry **24**, 1031 (1952). Univ. of Kentucky, Lexington, Ky. (USA).

Durch Fällung mit Dimethylglyoxim aus homogener Lösung können nach E. L. Bickerdike und H. H. Willard[1] *bis zu 100 mg Nickel* als grobkristalliner, dunkler als gewöhnlich gefärbter Niederschlag abgeschieden werden, der rasch zu filtrieren und auszuwaschen ist und nicht an der Glaswand des Fällungsgefäßes klebt. — *Arbeitsweise.* Die zu untersuchende Nickellösung wird auf 200 ml verdünnt und mit Salzsäure auf p_H 2—3 eingestellt. Nach Zugabe von 20 g festem Harnstoff fügt man 50 ml einer 1%igen Lösung von Dimethylglyoxim in 1-Propanol bei 50° C zu und erhitzt in bedecktem Becherglas auf dem Wasserbade. Die alsdann gegen Lackmus alkalische Lösung wird zur Feststellung der vollendeten Fällung nochmals mit einigen Tropfen des Reagenses versetzt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Man sammelt dann den Niederschlag in einem Filtertiegel, wäscht mit kaltem Wasser und bringt bei 110—120° C zur Gewichtskonstanz. — Das Verfahren gibt ebenso genaue Resultate wie die elektrolytische Bestimmung. W. Gottwald.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Ein Verfahren zur Bestimmung von Mikrogrammengen Beryllium gründen J. A. Adam, E. Booth und J. D. H. Strickland[2] darauf, daß Beryllium mit *Acetylaceton* eine in organischen Mitteln ($CHCl_3$, CCl_4) leicht lösliche innerkomplexe Verbindung liefert. Die Lösungen besitzen ein scharf ausgeprägtes Absorptionsmaximum im Ultraviolett bei 295 mμ. Das Beer-Lambertsche Gesetz wird streng befolgt. Die Nachweisgrenze liegt bei 0,25 μg, größere Mengen (bis etwa 10 μg Be) können mit einer Genauigkeit von $\pm$ 5% bestimmt werden. Unter den nachstehend angegebenen Arbeitsbedingungen (Maskierung mit Äthylendiamintetraessigsäure [Komplexon]) stören Al, Fe, Cr, Zn, Cu, Mn, Pb, Ag, Ce und U in Mengen von 1 mg nicht. Größere Mengen Fe oder Al müssen durch eine Oxinextraktion vorher abgetrennt werden. Von Anionen stören Citrat- und Acetat-Ion, die vorher zerstört werden müssen. Der Komplex bildet sich vermutlich zwischen $Be(OH)^+$ und $Be(OH)_2$ und der nichtdissoziierten Form des Acetylacetons und nachfolgender Anlagerung eines weiteren Moleküls Acetylaceton. — *Ausführung der Bestimmung:* Man bringt 50 ml Lösung, die höchstens 10 μg Be enthalten, auf p_H 0,5—1, fügt 2,0 ml 10%ige Komplexonlösung zu und stellt danach mit 0,1 n Natronlauge auf p_H 7—8 ein (Bromthymolblau soll nach Grünblau umschlagen). Nach dem Zufügen von 5 ml 5%iger wäßriger Acetylacetonlösung neutralisiert man nach (p_H 7—8), läßt 5 min stehen, extrahiert den gebildeten Berylliumkomplex mit 3mal 10 ml Chloroform und vereinigt die Extrakte in einem Platintiegel. Darauf fügt man 15 ml Wasser, 2,0 ml konz. Salpetersäure und 2,0 ml 60%ige Überchlorsäure zu, verdampft das Chloroform auf dem Wasserbad, erhitzt dann stärker bis zur Trockne und schließlich bis zum kräftigen Rauchen. Die Operation wird mit 2,0 ml Salpetersäure und Überchlorsäure nochmals wiederholt, damit keine organische Substanz zurückbleibt. Der Rückstand wird in etwa 15 ml 0,1 n Salpetersäure gelöst und in einen kleinen Scheidetrichter übergeführt. Man gibt 2 Tropfen Bromthymolblauindicator und 1 ml 2%ige Komplexonlösung zu, stellt mit 0,1 n Natronlauge auf p_H 7 ein, versetzt mit 2 ml 1%iger Acetylacetonlösung, neutralisiert auf p_H 7 nach, läßt 5 min stehen und extrahiert mit 3mal 8 ml Chloroform. Die Extrakte verdünnt man im 25 ml-Meßkolben mit Chloroform bis zur

[1] Analyt. Chemistry **24**, 1026 (1952). Univ. of California, Sta Barbara, Calif. und Univ. of Michigan, Ann Arbor, Ill. (USA).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **6**, 462 (1952). Chem. Inspect. Ministry of Supply, Royal Arsenal, London.

Marke, schüttelt dann im Scheidetrichter zweimal hintereinander mit je 50 ml 0,1 n Natronlauge 30—60 sec kräftig und filtriert den so gewaschenen Chloroformextrakt durch ein kleines Filter in eine 1 cm-Quarzküvette. Man photometriert dann gegen den genau so behandelten Blindwert oder auch nur gegen Chloroform bei 295 mμ. Die Eichkurve wird mit steigenden Mengen Berylliumtestlösung aufgestellt, die man mit NaCl auf 0,02 m NaCl-Konzentration bringt und wie beschrieben weiterbehandelt. POHL.

Ein Bestimmungsverfahren für Zink in Mengen von 10 $^{-6}$ Milligramm haben B. G. MALMSTROM und D. GLICK[1] für die Untersuchung von Gewebeschnitten unter Verwendung des Dithizonverfahrens in entsprechend verkleinertem Maßstabe entwickelt. — Als Veraschungs- und Reaktionsgefäße dienen 4 mm weite und 25 mm lange einseitig zugeschmolzene Quarzrohrchen, die durch eine aufgeschliffene Kappe verschließbar sind. — Das Veraschen des in das Quarzrohr eingeführten Schnittes erfolgt in einem in der Muffel 3 Std auf 475° C erhitzten Stahlblock, in dessen Bohrungen die Röhrchen einzeln eingesetzt werden. — Nach dem Veraschen und Erkalten gibt man in die Röhrchen 20 μl 2 n Salzsäure und schüttelt gelegentlich, um aus der Asche das Zink zu lösen. Anschließend fügt man nacheinander hinzu: 2 n NH_3 bis zu p_H 5,5[2], 25 μl Pulverlösung[3] und 20 μl Dithizonlösung[4]. — Nach dem Verschließen der Rohrchen mit den zugehörigen Kappen erfolgt das Ausschütteln in einer besonderen Zentrifuge, die es ermöglicht, die in einem Metallblock liegenden Röhrchen während des Umlaufes um ihre Querachse zu drehen, so daß das schwere Extraktionsmittel im Rohr hin und her geschleudert wird. Die Dithizonlösung wird dann in eine Mikroküvette übergeführt und ihre Extinktion lichtelektrisch gemessen. — Die Bestimmung von Zinkmengen bis zu $10 \cdot 10^{-6}$ mg ist mit einer Genauigkeit von $\pm 0{,}5 \cdot 10^{-6}$ mg möglich.

Betreffs der Einzelheiten des Baues der Zentrifuge und des aus einem Mikroskop mit einer lichtelektrischen Zelle improvisierten Colorimeters muß auf das Original verwiesen werden. W. GEILMANN.

Eine Methode zur volumetrischen Bestimmung von Cer und Mangan unter Benutzung von mehrwertigem Silber als Oxydationsmittel arbeiteten A. MALAGUTI u. TILDE LABIANCA[5] aus[6]. Die Oxydationslösung ist eine salpetersaure Lösung von sogenanntem elektrolytischem Silberperoxyd ($AgONO_3$, Ag_2O_3, $2\,Ag_2O_2$), das man leicht durch anodische Oxydation von Silbernitratlösung erhält[7]. Die Lösung, die teilweise auch Silber(II)-nitrat, $Ag(NO_3)_2$, enthalt, ist selbst in starker Verdünnung intensiv schwarzbraun bis gelbbraun gefarbt. Sie entfarbt sich in der Kälte nach

[1] Analyt. Chemistry **23**, 1699 (1951). Univ. of Minnesota, Minneapolis, Minn.

[2] Die nötige NH_3-Menge ist durch vorangehende Titration von 20 μl der benutzten Salzsäure zu ermitteln.

[3] 34,0 g Natriumacetat-Trihydrat, 20,0 g Natriumthiosulfat-Pentahydrat und 1 g Kaliumcyanid werden in etwa 100 ml Wasser gelöst. Durch Zusatz von 15 n Essigsäure wird unter Kontrolle mit der Glaselektrode auf p_H 5,5 eingestellt und dann auf 250 ml verdünnt. Zur Entfernung von Zinkspuren wird mit jeweils 5 ml Dithizonlösung ausgeschüttelt, bis ihre Färbung unverändert bleibt.

[4] Dithizonlösung: Man löst 0,7 mg Dithizon in 100 ml Tetrachloräthylen und bewahrt im Eisschrank in dunkler Flasche auf. Die Lösung ist etwa 1 Woche haltbar.

[5] Ann. Chimica **41**, 385 (1951). Univ. Bologna.

[6] Ein auf dem gleichen Prinzip beruhendes Bestimmungsverfahren von Mangan und Cer vgl. K. KIMURA und Y. MURAKAMI, Mikrochemie verein. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 727 (1951); vgl. diese Z. **135**, 436 (1952).

[7] G. A. BARBIERI: Rend. Accad. Lincei (5) **15**, 503 (1906).

längerem Stehen, beim Erhitzen auf dem Wasserbade in wenigen Minuten und enthält dann kein mehrwertiges Silber mehr. — *Zur Bestimmung von Cer* setzt man der Lösung aus einer Bürette eine etwa 1%ige Lösung von elektrolytischem Silberoxyd in konzentrierter Salpetersäure bis zur leichten Braunfärbung zu, die man durch Erwärmen auf dem Wasserbade zum Verschwinden bringt. Die so erhaltene gelborangefarbige Cer(IV)-Lösung wird abgekühlt und mit der 3—4fachen Menge Wasser verdünnt. Man versetzt dann mit einem Überschuß an Wasserstoffperoxydlösung von bekanntem Wirkungswert und titriert den unverbrauchten Rest mit 0,1 n $KMnO_4$-Lösung zurück. Statt der elektrolytischen Silberoxydlösung kann man auch eine 2%ige Silbernitratlösung in konzentrierter Salpetersäure benutzen, die anodisch oxydiert wurde und wenigstens 70% Ag als $Ag(NO_3)_2$ enthält. Der Cerlösung setzt man das gleiche Volumen konzentrierte Salpetersäure und in kleinen Anteilen die Silberlösung zu. Thorium und andere seltene Erden beeinflussen die Titration nicht. *Zur Bestimmung von Mangan* fügt man der Lösung eine bestimmte Menge der schwarzbraunen Silberoxydlösung bis zur Violettfärbung zu, verdünnt auf das 4—5fache mit Wasser und titriert wieder mit Wasserstoffperoxyd-Permanganat. H. Freytag.

Zum Nachweis von Cyanwasserstoff verbesserten F. Brown und J. Graham[1] die Methode von D. L. Fox[2], die auf der Aufhellung einer alkalischen Silberjodidsuspension durch HCN beruht. Die zu untersuchende Cyanidlösung, z. B. biologisches Material, wird angesäuert und unter Durchleiten eines Luftstromes am Rückflußkühler gekocht. Der entwickelte Cyanwasserstoff wird in die Testlösung geleitet, die aus 1 ml 5%iger Kalilauge, 1 Tropfen 5%iger Kaliumjodidlösung und 1 Tropfen 0,00025 m $AgNO_3$-Lösung besteht. Die Testflüssigkeit befindet sich in einem sehr kleinen Tropfenzähler, den sie zu einer Höhe von 2 cm füllt. Man läßt ein Lichtbündel von etwa 2 mm Durchmesser in die Flüssigkeit einstrahlen und beobachtet gegen einen dunklen Hintergrund im verdunkelten Raum. Es erscheint ein heller Tyndallkegel; die Aufhellung der Lösung durch Cyanid ist sehr leicht zu erkennen. Man kann ohne Schwierigkeit 0,01 mg HCN in 250 ml zu prüfender Lösung feststellen, also 1 Teil HCN in $2{,}5 \cdot 10^7$ Teilen Lösung; das bedeutet gegenüber der Arbeitsweise von Fox eine Empfindlichkeitssteigerung um etwa 1 Zehnerpotenz. W. Gottwald.

Niob, Tantal, Titan. *Über die Elektroreduktion und oxydimetrische Bestimmung von Niob* berichten O. Tomíček und K. Spurný[3]. Nach S. J. Kiehl und D. Hart[4] läßt sich Nb^V in mindestens 25%iger Schwefelsäure an einer Quecksilberkathode quantitativ zu Nb^{III} reduzieren. Diese Reduktion führen Tomíček und Spurný[3] in einem modifizierten Someya-Reduktor aus, der den mittleren Teil der in Abb. 1 schematisch dargestellten Gesamtapparatur für die Niobbestimmung bildet. — Man füllt Gefäß n mit Schwefelsäure von 26 Vol% Gehalt, durch die vorher Wasserstoff geleitet wurde. Die Säure muß bis oberhalb des Hahnes K_3 in den Reduktionsraum reichen. Dann schließt man K_3 und gießt die Nioblösung von 26 Vol% Schwefelsäuregehalt in den Reduktor. Das Volumen der Nioblösung soll 10—80 ml betragen. Nun gibt man 15 ml redestilliertes Quecksilber in den Reduktor und ein wenig in den unteren Seitenarm. Reduktionsraum und Seitenarm sind durch einen eingeschmolzenen Platindraht miteinander leitend verbunden. Man verschließt den

[1] Analyt. Chemistry **24**, 1032 (1952). Univ. Coll. of North Wales, Bangor, North Wales (England).

[2] Science **79**, 37 (1934); vgl. diese Z. **102**, 53 (1935).

[3] Chem. Listy **46**, 6 (1952) [Tschechisch] Inst. anal. Chem., Univ. Prag.

[4] J. Amer. chem. Soc. **80**, 1608 (1928).

Reduktor mit einem doppelt durchbohrten Gummistöpsel, durch den ein Thermometer und eine mit 40%iger Schwefelsäure gefüllte, an beiden Enden mit einer porösen Kaolinschicht abgedichtete elektrolytische Brücke in die Reduktionslösung tauchen. Die Brücke führt auf der anderen Seite durch eine dreifach durchbohrte, paraffinierte Gummischeibe in den mit 26%iger Schwefelsäure gefüllten Anodenraum. Das Abzugröhrchen *o* läßt den an der Platinanode entwickelten, ozonhaltigen Sauerstoff entweichen. In den oberen Seitenarm des Reduktors ragt, gasdicht abgeschlossen, die Spitze einer mit 5%iger Eisenammoniumalaunlösung gefüllten Bürette *b*. Der obere Seitenarm steht mittels des Hahnes K_2 in Verbindung mit dem mit Wasser gefüllten U-Rohr *v*. Man legt zwischen Anode und Kathode Gleichstrom von 24 Volt, öffnet den Hahn K_2, wogegen die Hähne K_1 und K_3 geschlossen bleiben und elektrolysiert 6—8 Std, wobei man den Reduktor durch fließendes Wasser auf 12—15° C hält. Nach beendeter Reduktion schließt man den Hahn K_2 und öffnet K_3, durch den das Quecksilber abfließt. Man schließt wieder den Hahn K_3, öffnet K_2, schließt an das Ende des U-Rohres *v* die Wasserstrahlpumpe, saugt nach Stromunterbrechung 5 min lang, schließt den Hahn K_2, öffnet K_1, schüttelt den Reduktor gut durch und titriert das gemäß Gleichung

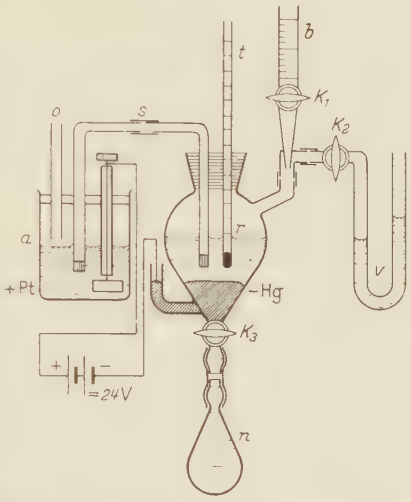

Abb. 1. Elektroreduktor und Titrationsgerät nach TOMÍČEK und SPURNÝ.

$$Nb^{+++} + 2Fe^{+++} = Nb^{5+} + 2Fe^{++}$$

gebildete Fe^{++} mit 0,01 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung. Indicator ist Ferroin. Die Verfasser bestimmten so Niobmengen von 2,1—17,6 mg Nb_2O_5 in Gegenwart von 1,8—90 mg Ta_2O_5 mit einer Genauigkeit von ± 1,5%. In Gegenwart von Titan erhält man die Summe von Niob und Titan. Um die Oxyde der genannten Metalle in Lösung zu bringen, schmelzt man die Oxyde mit Kaliumhydrogensulfat und löst die Schmelze in Schwefelsäure von 26 Vol%.

Zur volumetrischen Bestimmung von Titan neben Niob und Tantal schlagen O. TOMÍČEK und K. SPURNÝ[1] vor, die Lösung der Oxyde in Weinsäurelösung von wenigstens 25% Gehalt mit Zinkamalgam zu reduzieren, wobei nur Ti^{IV} reduziert wird, und Ti^{III} mit Eisen(III)-chloridlösung potentiometrisch oder visuell zu titrieren. Man geht so vor, daß man die Oxyde mit Kaliumhydrogensulfat schmelzt, die Schmelze zunächst in 10%iger Weinsäurelösung löst und die Lösung erst dann mit konzentrierter Weinsäurelösung auf einen Gehalt von 25% Weinsäure bringt. Dabei soll der Titangehalt zwischen 2,5 und 13 mg TiO_2 je ml Lösung liegen. Bei Einhaltung dieser Konzentrationsverhältnisse vermeidet man Hydrolyse der Titanlösung. Die Reduktion ist bei einer Temperatur von 80° C entweder mit flüssigem Zinkamalgam im Reduktor nach SOMEYA, oder mit amalgiertem Zink im Reduktor nach JONES, oder mit spritzendem Amalgam im Reduktor nach L. KOSINOVÁ[2] vorzunehmen. Reduktion und Titration sind bei Fernhaltung von Luft in Wasserstoffatmosphäre auszuführen. Der relative Fehler der Bestimmungen betrug maximal

[1] Chem. Listy **46**, 9 (1952) [Tschechisch]. Inst. anal. Chem., Univ. Prag.
[2] Sborník st. geol. ústavu ČSR **16**, 445 (1949).

± 2%, ob die Verfasser nun potentiometrisch oder visuell mit Methylenblau oder Ammoniumthiocyanat als Indicatoren arbeiteten. Die Eisenchloridlösung war 0,05 n.

Um Titan, Niob und Tantal in Stahl oder Mineralien zu bestimmen, wägen Verf. zunächst die Summe der Oxyde (TiO_2 + Nb_2O_5 + Ta_2O_5), die sie nach der Vorschrift von W. R. Schoeller[1] erhalten. Einen Teil dieser Oxyde (etwa 0,2—0,5 g) schmelzen sie mit $KHSO_4$, lösen die Schmelze wie zuvor beschrieben in 25%iger Weinsäurelösung, reduzieren und titrieren Titan. Einen zweiten Teil der Oxyde, (etwa 0,1 g) lösen sie nach Schmelzen mit $KHSO_4$ in 25 ml 60%iger Schwefelsäure, füllen die Lösung nach Erkalten mit Wasser auf 50 ml auf und unterwerfen 10 bis 20 ml hiervon der Elektroreduktion und Titration gemäß dem vorangehenden Referat. Aus der Differenz beider Titrationen, die natürlich auf die gleiche Stoffmenge und die gleiche Normalität der Maßlösungen zu beziehen sind, errechnet man den Niobgehalt. Schließlich ergibt sich aus der Summe der drei Oxyde und aus der Menge der gefundenen TiO_2 und Nb_2O_5 der Tantalgehalt.

Über Versuche zur colorimetrischen Bestimmung von Niob, Tantal und Titan berichten O. Tomíček und L. Jerman[2]. Tantal (V) und Titan (IV) geben in neutraler bis schwach saurer Ammoniumoxalatlösung mit Brenzcatechin Gelbfärbungen, wogegen Niob (V) unter den gleichen Bedingungen farblos bleibt. Erst in ammoniakalischer Lösung wird auch Niob gefärbt. Die Messung der Lichtdurchlässigkeit der gelben Komplexe kann zur spektrophotometrischen Bestimmung von Tantal oder Titan in Gegenwart von Niob benutzt werden. Zu beachten hat man, daß die Brenzcatechinkomplexe, obzwar beständig gegen Temperatureinflüsse, durch überschüssige Säure (auch Wein- oder Citronensäure) unter Entfärbung zersetzt werden. Zur Bestimmung dürfen ferner nur frisch bereitete, durch Einleiten von Stickstoff sauerstofffrei gemachte Lösungen von Tantal oder Titan verwendet werden. Die Maxima der Extinktion liegen für Tantal zwischen 400 und 410 und für Titan zwischen 410 und 420 mμ. Die Extinktion ist ferner abhängig von den Konzentrationen des Brenzcatechins und Ammoniumoxalats. Zur Bestimmung schmelzt man 10—100 mg Probe mit 3 g $KHSO_4$ im Quarztiegel, laugt diesen nach Erkalten mit heißer Ammoniumoxalatlösung aus und löst die Schmelze schließlich in 50 ml siedender Ammoniumoxalatlösung. Die erkaltete Lösung füllt man in einem 100 ml-Meßkolben zur Marke auf, pipettiert von dieser Lösung 1—5 ml (bei Ta) oder 0,5—10 ml (bei Ti) in eine 25 ml-Küvette, fügt 5 ml 10%ige Brenzcatechinlösung zu, füllt mit gesättigter Ammoniumoxalatlösung zur Marke auf und mißt bei 405 bzw. 415 mμ die Extinktion gegen eine Blindprobe aus den Reagenzien. Es sind Eichkurven nötig. Der relative Fehler der Beleganalysen, die mit Hilfe eines Coleman-Photocolorimeters ausgeführt wurden, bewegt sich zwischen +3,3 und —4,7% bei Ta und zwischen +2,9 und —4,3 %bei Ti.

Niob oder Titan können in Gegenwart von Tantal photometrisch bestimmt werden, indem man deren Oxalatlösung in dem schon beschriebenen Elektroreduktor (siehe oben) durch 20—25 min bei 24 Volt Klemmenspannung reduziert und die Extinktion der entstandenen braunen Lösung mißt. Tantal wird nicht reduziert. Während der Reduktion leitet man Wasserstoff durch die Lösung und bedeckt vor der Lichtmessung mit einer Schicht flüssigen Paraffins. Sowohl bei Niob als auch bei Titan wird das Maximum der Farbintensität schon nach 15 min währender Reduktion erreicht. Die Extinktion bleibt dann bis zum Ablauf $^1/_2$ Std unverändert, nimmt jedoch später wieder ab. Zur Bestimmung von Niob mißt man bei 435 mμ und zu der von Titan bei 425 mμ. Zur Auswertung der Messungen

[1] The Analytical Chemistry of Tantalum and Niobium, Chapman & Hall, London 1937.

[2] Chem. Listy **46**, 144 (1952) [Tschechisch]. Univ. Prag.

sind wiederum Eichkurven nötig. Relativer Fehler der Beleganalysen: bei Niob zwischen +6,8 und —8,8% und bei Titan zwischen +6,6 und —4,8%.

Titan läßt sich in Gegenwart von Niob und Tantal selektiv reduzieren und bestimmen, indem man die Ammoniumoxalatlösung der drei Metalle bei Luftausschluß 20 - 30mal durch einen mit amalgamiertem Zink gefüllten JONES-Reduktor fließen läßt und die Lichtabsorption der reduzierten Lösung mißt. Die Titanwerte entnimmt man einer Eichkurve. Relativer Fehler der Beleganalysen zwischen +5,5 und —2,6%.

Über den Nachweis und die gravimetrische Bestimmung von Niob und Tantal durch Fällung mit Morin und Quercetin berichten O. TOMÍČEK und V. HOLEČEK[1] Niob bildet mit den genannten Reagenzien rote, Tantal orangefarbene Niederschläge unbestimmter Zusammensetzung, die sich am besten aus Lösungen abscheiden, die 20—25 Vol% Schwefelsäure enthalten. Die Reaktionen werden aber durch zahlreiche andere Schwermetalle, insbesondere durch Ti, Zr, Mo und W, die ebenfalls Niederschläge bilden, gestört. Zwecks Nachweis schmelzt man die Oxyde mit $KHSO_4$, löst die Schmelze in gesättigter Ammoniumoxalatlösung, verdünnt auf das 8fache Volumen, fügt Schwefelsäure bis auf einen Gehalt von 20 Vol% zu und versetzt 10 Mikrotropfen dieser Lösung mit 2 Mikrotropfen einer 0,5%igen, methylalkoholischen Lösung von Morin oder Quercetin in der Kälte. Zum Vergleich setzt man einen Blindversuch an. Die Erfassungsgrenze ist 2 μg Nb_2O_5 bei einer Grenzkonzentration von 1:50000, bzw. 4 μg Ta_2O_5 bei einer Grenzkonzentration von 1:100000.

Zwecks gravimetrischer Bestimmung schmelzt man das Oxyd (z. B. 20 mg Ta_2O_5) mit 1 g $KHSO_4$, löst die Schmelze in 50 ml 40%iger Schwefelsäure, verdünnt auf 100 ml, bringt auf 50—60° C, tropft einen Überschuß des frisch bereiteten Fällungsmittels (30 mg Morin oder Quercetin in 6 ml Methanol) unter kräftigem Umrühren zu, erhitzt, läßt 2—4 min kochen und dann über Nacht stehen. Man dekantiert 1mal mit 1%iger Ammoniumchloridlösung, die 2 -4 ml Schwefelsäure je 100 ml enthält, filtriert durch ein dichtes Filter, wäscht einige Male mit der Ammoniumchloridlösung, verbrennt den noch feuchten Niederschlag vorsichtig im Porzellantiegel, glüht ½—1 Std und unterwirft das durch Alkalisulfat verunreinigte Pentoxyd einem Reinigungsverfahren. Zu diesem Zweck behandelt man das Oxyd nach dem Erkalten mit 15 ml n Salzsäure, läßt einige Stunden stehen, erhitzt am Wasserbad, digeriert ½ Std, neutralisiert die Lösung mit 2%igem Ammoniak gegen Methylorange, filtriert durch ein dichtes Filter, wäscht mit 2%iger Ammoniumchloridlösung, verbrennt und wägt das Tantalpentoxyd. Zur Fällung von Niob ist ein größerer Überschuß des Fällungsmittels erforderlich, weswegen man hier besser eine 2%ige Lösung des Fällungsreagenses in Aceton verwendet. Das Aceton ist dann durch Kochen zu entfernen. Der Niobniederschlag ist so feinteilig, daß er nicht durch Dekantieren gewaschen werden kann. Man reinigt den Niederschlag wie vorhin angegeben. Es empfiehlt sich, das Filtrat von der Niobfällung samt den Waschwässern einzuengen und neuerlich der Fällung zu unterziehen. Man kann die Fällung von Tantal und Niob auch aus Oxalat- oder Tartratlösung vornehmen, muß aber dafür sorgen, daß vor der Fällung eine Schwefelsäurekonzentration von 20—25% oder eine Salzsäurekonzentration von 10% hergestellt wird. Die Beleganalysen zeigen bei 20 mg des analysierten Oxyds relative Fehler zwischen +0,4 und —0,9%. R. LANG.

Über ein Trennungsverfahren von Niob und Tantal durch Chlorierung machen R. H. ATKINSON, J. STEIGMAN und C. F. HISKEY[2] ausführliche Mitteilungen. Nach

[1] Chem. Listy **46**, 11 (1932) [Tschechisch]. Univ. Prag.

[2] Analyt. Chemistry **24**, 477 (1952). Polytechn. Inst., Brooklyn, N. Y.

einer kritischen Besprechung der großen Schwierigkeiten, die sich bei der Analyse der Niob- und Tantalmineralien ergeben, und dem Hinweis auf die stark differierenden Analysenwerte bei Anwendung der bisher üblichen Methoden berichten Verf. über ihre Versuche zur Ausarbeitung des Chlorierungsverfahrens. Die in Betracht kommenden Chloride der Elemente der IV. bis VI. Gruppe des periodischen Systems weisen große Unterschiede im Siedepunkt auf, so daß eine Trennung aussichtsreich ist. Da bei Atmosphärendruck chloriert und destilliert wird, muß das Chlorierungsmittel genügend hohen Siedepunkt haben. Als bestgeeignet erwies sich unter einer Reihe von untersuchten organischen Chlorverbindungen das Octachlorpropan. — 0,5 g Nb_2O_5 werden bei 3stündigem Erhitzen auf 275° C mit einem großen Überschuß an C_3Cl_8 vollständig in $NbCl_5$ übergeführt, das bei etwa 250° C abdestilliert werden kann. Tantaloxyd wird sehr unvollständig chloriert, in Anwesenheit eines Niobüberschusses bildet sich aber auch quantitativ $TaCl_5$. Titanoxyd wird unter den vorstehend angegebenen Bedingungen gar nicht angegriffen. Überschüssiges Niob (V)-chlorid wirkt aber auch hier als Chlorüberträger. Durch Chlorieren bei 250—275° C am Rückflußkühler und Destillation bei 225° C (175° C im Dampfraum) kann Titan fast quantitativ von dem zurückbleibenden Niob getrennt werden. Mit Titan geht Zinn in das Destillat. Im Rückstand bleiben Nb, Ta und Zr (falls von diesem nur kleine Mengen zugegen sind). Eisen muß vor der Trennung entfernt werden. Hauptbedingung für die erfolgreiche Trennung ist Fernhalten jeder Spur Feuchtigkeit. Octachlorpropan zerfällt beim Erhitzen zum Teil in Tetrachlorkohlenstoff und Tetrachloräthylen. Bei der Umsetzung mit Nb_2O_5 entstehen neben Tetrachloräthylen Phosgen und beträchtliche Mengen Trichloracetylchlorid. Als *Apparatur* benützt man einen 50 ml Rundkolben, der einen dicht eingeschliffenen 50 cm langen Destillationsaufsatz mit besonders ausgebildetem Ablauf trägt. Kolben und Aufsatz, der als Luftrückflußkühler dient, können unabhängig voneinander durch mit Glaswolle isolierten Wicklungen von Nickelchromdraht erhitzt werden. Drei Formen von Destillationsaufsätzen werden angegeben (Abb. im Original): ein Aufsatz mit direktem Ablauf, einer mit luftgekühltem erweitertem Ansatz, der die Einstellung jedes gewünschten Rücklaufverhältnisses gestattet und eine mit kurzem Wasserkühler versehene Form.

Für die Titan-Niobtrennung in einem Gemisch von 5% TiO_2 und 95% Nb_2O_5 ergibt sich folgende günstigste Arbeitsweise: Man chloriert 0,5 g des Musters mit 10 g Octachlorpropan 1 Std bei 310° C unter Rückfluß. Hierauf folgt eine Periode des Destillierens, bei der 30 min lang die Blase auf 235° C und der Aufsatz auf 175° C erhitzt werden. Dann erhitzt man wieder 30 min unter völligem Rückfluß in die 310° C heiße Blase. Diese abwechselnde Destillation und Chlorierung am Rückfluß wird 3 Std lang fortgesetzt. Die Zerfallsprodukte von Octachlorpropan dienen dabei als dampfförmige Träger der Chloride. Es ist darauf zu achten, daß Niob(V)-chlorid, kenntlich an der gelbgrünen Farbe der Lösung, einige cm unterhalb des Ablaufes bleibt und nicht übergeht. Auf diese Weise können im Destillat 99,4% Titan gewonnen werden, während 0,4% durchschnittlich im Rücklauf zurückgehalten werden und Niob als Chlorid zu 98,8% im Blasenrückstand verbleibt. — Die quantitative Abtrennung des Titans gelingt auch aus einem Oxydgemisch, das neben Nb_2O_5 als Hauptbestandteil bis zu 22% Ta_2O_5, 7% ZrO_2 und 5% SnO_2 enthält. Zirkon bleibt dabei als Oxyd unverändert. Auch natürliches Zinnoxyd (Cassiterit) wird nicht angegriffen, während frisch gefälltes Zinnoxyd unter den gleichen Bedingungen wie Titan destilliert werden kann. Eisen übt dagegen einen stark katalytischen Einfluß auf die vorzeitige Zersetzung von Octachlorpropan aus, wodurch die Destillation der Chloride illusorisch wird; Eisen muß deshalb von Anfang an entfernt werden.

H. Zellner.

Über die Verfahren zur Sulfatbestimmung als Bariumsulfat stellte H. Frey[1] vergleichende Untersuchungen an, die zu dem Schluß führten, daß Agenzien zur Erreichung von Kristallvergrößerungen oder Koagulationseffekten von Bariumsulfatfällungen, wie z. B. Pikrinsäure[2] oder Agar-Agar[3] unnötig sind, wenn Schleicher & Schüll-Blaubandfilter benutzt werden. Kristallvergrößerung in Gegenwart von Pikrinsäure konnte nicht beobachtet werden. Zur Bestimmung kleiner Sulfatmengen bedient man sich besser volumetrischer oder mikrovolumetrischer Verfahren, denen man vorteilhaft eine Behandlung der Analysenlösung mit einem Kationenaustauscher vorausgehen läßt. Adsorption von überschüssigem Bariumchlorid durch Filterpapier bei der Filtration von Bariumsulfatfällungen wurde nicht beobachtet, hingegen wurden frühere Beobachtungen über Glühverluste von Bariumsulfat beim Glühen über 600° C bestätigt. Zu der bereits früher[4] beschriebenen photometrischen Titration von Sulfat mit Bariumchlorid werden noch Einzelheiten mitgeteilt. Es ist darauf zu achten, daß die Titration gut „anspringt", d. h. bei den ersten drei, vier Tropfen Reagenszugabe muß Niederschlag entstehen, so daß das Amperemeter gleich zu arbeiten beginnt. Der Endpunkt muß eindeutig erkennbar sein, d. h. die Nadel muß ihre gleichmäßige Bewegung plötzlich einstellen. Dieser Punkt muß mit dem stöchiometrischen Endpunkt zusammenfallen. Einfache Sulfatlösungen ohne Lösungspartner können bei 20° C titriert werden, während man in Anwesenheit von Fremdsalzen bei 45° C arbeiten soll. Optimaler Arbeitsbereich ist ein Verbrauch von 5—15 ml 0,02 n Bariumchloridlösung. H. E. Frey.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Bei der Bestimmung von Schwefelkohlenstoff als Kupfer(II)-diäthyldithiocarbamat kann nach E. G. Brown[5] als Lösungsmittel für das Kupferacetat an Stelle des chemisch reinen Äthanols der billigere analysenreine Isobutylalkohol angewendet werden. Für den gleichen Zweck empfahl J. F. Morehead[6] den Äthylenglykolmethyläther (Methyl-Cellosolve). Der 95%ige Handelsalkohol ist nicht brauchbar. W. Gottwald.

Die colorimetrische Zuckerbestimmung mit 3,5-Dinitrosalicylsäure und Phenol nach J. B. Sumner[7] wenden E. Borel, F. Hostettler und H. Deuel[8] mit Erfolg auf Mengen von 0,1—0,5 mg Zucker nach der in bekannter Weise durchgeführten papierchromatographischen Trennung an. Bei der Reaktion entsteht anscheinend unabhängig von der Zuckerart immer derselbe Farbstoff. Sein Absorptionsmaximum liegt bei 500 mμ. Uronsäuren reagieren wie Zucker. Bei Versuchen mit Gemischen von bekannten Mengen verschiedener Zucker wurden zwar im einzelnen manchmal recht erhebliche Abweichungen festgestellt (bis zu relativ 27%), aber im Mittel von 6 Bestimmungen wurden die eingewogenen Mengen bis auf ± 5%

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **6**, 126 (1952). Veith-Gummiwerke, Höchst Odenw.

[2] Lindsly C. P.: Ind. Engng. Chem. anal. Edit. **8**, 176 (1936); vgl. diese Z. **113**, 456 (1938).

[3] Bogan, E. J., u. H. V. Moyer: Ind. Engng. Chem. anal. Edit. **14**, 849 (1942).

[4] Frey, H.: diese Z. **133**, 274 (1951); Anal. chim. Acta (Amsterdam) **6**, 28 (1952); vgl. diese Z. **139**, 61 (1953).

[5] Analyst (London) **77**, 211 (1952). British Enka Ltd, Aintree, Liverpool.

[6] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **12**, 373 (1940). Amer. Viscose Corp., Roanoke, Va.

[7] J. biol. Chemistry **65**, 393 (1925).

[8] Helv. chim. Acta **35**, 115 (1952). Techn. Hochschule Zürich.

wiedergefunden. — *Das Reagens* wird genau nach J. B. Sumner angesetzt: Man löst 10 g Phenol unter Zusatz von 22 ml 10%iger Natronlauge in Wasser, füllt auf 100 ml auf und versetzt 69 ml dieser Lösung mit 6,9 g Natriumhydrogensulfit. Die erhaltene Lösung fügt man zu einer Lösung von 255 g Seignettesalz in 300 ml 4,5%iger Natronlauge, die man mit 880 ml 1%iger 3,5-Dinitrosalicylsäurelösung gemischt hat. Das Reagens wird nach 2 Tagen filtriert. Es ist im Dunkeln mehrere Monate beständig. — *Zur Zuckerbestimmung* versetzt man 3—4 ml wäßrige Lösung (mit 0,1—0,5 mg Zucker) in einem Reagensglas mit 3 ml Reagens, 2 ml 6 n Natronlauge und 1 ml Seignettesalzlösung (0,5 g Seignettesalz), verdünnt mit Wasser auf 10 ml, stellt 10 min in siedendes Wasser, kühlt in fließendem Leitungswasser ab und mißt nach 15 min die Extinktion bei 500 mμ. F. Neumann.

Zum Nachweis und zur Bestimmung von Ketozucker und Triosen schlagen Z. Dische und Ellen Borenfreund[1] ein spektrophotometrisches Verfahren vor, das auf der früher[2] beschriebenen Reaktion von Zuckern und Aldehyden mit Carbazol in schwefelsaurer Lösung beruht. *Ausführung.* Zu 1 ml einer Lösung, welche 1—50 μg Ketohexose in freier Form als Ester oder als Polymeres enthält, oder zu 2 μg Triose oder Glykolaldehyd gibt man 0,2 ml einer Mischung aus 190 ml Wasser und 450 ml konz. Schwefelsäure und unmittelbar danach 0,2 ml einer 0,12%igen alkoholischen Lösung von Carbazol. Die Mischung wird geschüttelt und bleibt bei Raumtemperatur stehen. Fructose und ihr Mono- und Diphosphat, Sorbose und Inulin geben nach einigen Minuten eine Purpurfarbe, die innerhalb einiger Tage an Intensität zunimmt. Xylose gibt eine ähnliche, aber mehr ins Rötliche gehende Farbe. Triosen entwickeln eine blaue Farbe, die in Lösungen mit weniger als 10 μg/ml später als die Farbe der Ketopentosen auftritt. Das Absorptionsmaximum liegt für Ketohexosen (Fructose) bei 560 mμ, für Triosen bei 650 mμ. Der Nachweis von 1 μg/ml Fructose nach 10 min wird durch die 5fache Menge von Triosen und durch 100 μg/ml Glucose nicht gestört. Die störende Wirkung von Fructose und Glucose auf den Nachweis der Triosen bei 650 mμ kann ausgeschaltet werden, indem man bei zwei weiteren Wellenlängen 750 und 470 mμ mißt. $D_{560}-D_{750}$ ist für Triosen gleich null, für Ketohexosen positiv. $D_{650}-D_{470}$ ist für Hexosen null, für Triosen positiv. Formaldehyd, Glykolaldehyd, Glyoxal und seine Homologen stören und machen die Nachweise unmöglich. In Abwesenheit der störenden Substanzen kann man Fructose und Triosen nebeneinander auch quantitativ bestimmen. — Die Carbazolreaktion hat gegenüber der Diphenylaminreaktion[3] den Vorzug, daß Glucose weniger stört, gegenüber der Reaktion von Seliwanoff-Roe[4] ist die Carbazolreaktion empfindlicher. In Abwesenheit von Ketosen und Triosen kann man Formaldehyd, Glyoxal und seine Homologen sowie Glykolaldehyd und Ketopentosen mit der Carbazolreaktion nachweisen. Durch Kombination der Carbazolreaktion und der Reaktion von Seliwanoff-Roe[4] kann man sich von der Abwesenheit der Ketosen und Triosen überzeugen. K. Hinsberg.

Zum Nachweis von Methylpentose in Polysacchariden greifen Z. Dische und L. B. Shettles[5] auf die bereits früher beschriebene Reaktion mit Cystein-Schwefelsäure zurück[6]. Die innerhalb von 3 min entstehende Färbung zeigt eine für Methyl-

[1] J. biol. Chemistry **192**, 583 (1951). Columbia Univ., New York, N. Y.

[2] Z. Dische und S. R. Robbins, Biochem. Z. **271**, 304 (1934).

[3] Z. Dische, Mikrochemie **7**, 33 (1929); vgl. diese Z. **97**, 458 (1934).

[4] J. H. Roe, J. biol. Chemistry **107**, 15 (1934); J. H. Roe, J. H. Epstein und N. P. Goldstein, J. biol. Chemistry **178**, 839 (1949).

[5] J. biol. Chemistry **192**, 579 (1951). Columbia Univ., New York, N. Y.

[6] Z. Dische und L. B. Shettles, J. biol. Chemistry **175**, 595 (1948); vgl. auch Z. Dische, J. biol. Chemistry **181**, 379 (1949); vgl. diese Z. **132**, 459 (1951).

pentosen typische positive Differenz der Extinktionswerte bei 396 mμ und 427 mμ ($D_{396} - D_{427}$). Der Wert dieser Differenz nimmt bei Zugabe kleiner Mengen Wasser in 4 Std um 40–60% ab. Die Geschwindigkeit der Abnahme ändert sich in Gegenwart von Rhamnose, Mannose, Glucose oder Serumalbumin nicht wesentlich. Der Wert von $D_{396} - D_{427}$ ist für alle untersuchten Zucker (Glucose, Mannose, 2-Desoxyribose) und auch für Hexuronsäuren vor und nach Zusatz von Wasser Null, nur für Galactose wird er nach Zusatz von Wasser leicht positiv. Es ist sehr unwahrscheinlich, daß in der Natur Zuckerarten vorkommen, die sich in der Cysteinreaktion ähnlich verhalten wie Methylpentosen. K. Hinsberg.

Die Usninsäure $C_{18}H_{16}O_7$ kann nach P. V. Laakso und Margit Gustafsson[1] einfach durch Zusatz von Ferrichlorid colorimetrisch bestimmt werden. Man verwendet eine 5%ige Lösung von $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ in reinem Aceton als Reagens. Colorimetrische Messung erfolgt mit 3 Filtern (rot, blau, grün) für welche die Eichkurven mitgeteilt werden. Zur maximalen Entwicklung der Farbe ist es notwendig, daß mindestens ein Überschuß von 1,5 Molen Chlorid vorhanden ist. Es werden Analysen mitgeteilt über die Verteilung von Usninsäure in Kulturen von Lichen Cladonia alpestris. K. Hinsberg.

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Wasseruntersuchung. *Zur Sauerstoffbestimmung in Wasser* benutzen V. S. Syrokomskij und T. N. Bondareva[2] das Verfahren mit $Ce(OH)_3$ als Reduktionsmittel im alkalischen Medium. Das Oxydations-Reduktionspotential des Systems Ce^{4+}/Ce^{3+} ändert sich bei Zunahme des p_H-Wertes von 0 auf 13,5 von + 1,46 auf — 0,04 V. Das Oxydations-Reduktionspotential des Systems $2\,O_2\,4\,OH^-$ beträgt — 0,41 V. Im alkalischen Medium reduziert also $Ce(OH)_3$ den Sauerstoff glatt gemäß der Gleichung: $2\,Ce(OH)_3 + 1/2\,O_2 + H_2O \rightarrow 2\,Ce(OH)_4$. Das entstandene $Ce(OH)_4$ wird nach Auflösen in Säure mit Mohrscher Salzlösung in Gegenwart von Phenylanthranilsäure als Indicator titriert. Die Reaktion zwischen Fe^{++} und Ce^{4+} verläuft in saurer Lösung quantitativ und schnell. Mit Phenylanthranilsäure reagiert Ce^{4+}-Ion schon in der Konzentration $7 \cdot 10^{-6}$ n, während die Reaktion mit Jodstärke erst in $1 \cdot 10^{-5}$ n bis $2 \cdot 10^{-5}$ n Lösung nachweisbar ist. — *Sauerstoffbestimmung.* Man gibt zu 250–300 ml der Wasserprobe unterhalb der Oberfläche 15 ml 0,14 n $Ce_2(SO_4)_3$-Lösung und 10 ml 8 n Natronlauge, rührt gut durch, läßt den Niederschlag absetzen, gibt 20 ml Schwefelsäure (1:1) zu und mischt wieder. Man überführt die gelbe Lösung in einen Kolben, gibt 5 Tropfen 0,2%ige Phenylanthranilsäure zu und titriert mit 0,02 n Mohrscher Salzlösung bis zum Farbumschlag von fliederblau in gelb. Um den Fehler, der durch den in Reagenzien gelösten Sauerstoff verursacht werden kann, zu eliminieren, kann die Methode der dreifachen Probeentnahme angewandt werden. Der mittlere Bestimmungsfehler beträgt 0,29%. Anwesendes Nitrit beeinflußt die Sauerstoffbestimmung nicht wesentlich.

Eine vergleichende Untersuchung verschiedener Methoden zur Bestimmung von Chlor und Chloraminen im Wasser wird von Ju. Ju. Lurje und Z. V. Nikolaeva[3] durchgeführt. Bei einer gemeinsamen Anwendung der jodometrischen und Methyl-

[1] Suomen Kemistilehti **25**, 7 (1952). Lääketehdas Orion Oy., Helsinki, Finnland.

[2] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 1194 (1950) [Russisch]. Staatl. Univ. Ural.

[3] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **1950**, H. 7, 793 [Russisch].

orangemethode können der Gehalt an freiem Chlor und die Summe der verschiedenen Chloramine im Wasser genauer bestimmt werden, als nach der Arsenit-Tolidin- oder der p-Aminodimethylanilin-Methode. Die angeführten volumetrischen Methoden besitzen eine höhere relative Genauigkeit als die colorimetrischen, insbesondere bei Bestimmung von Chlor und Chloramin (NH_2Cl) in Mengen höher als 0,5 mg/l. Nach der jodometrischen Methode wird der Gesamtgehalt an Chlor und Chloramin, nach der Methylorangemethode nur der Gehalt an freiem Chlor bestimmt. — *Jodometrische Methode.* Man gibt in einen mit eingeschliffenem Stopfen versehenen ERLENMEYER-Kolben 100 ml des zu analysierenden Wassers, säuert mit 2 ml Schwefelsäure (1:3) an, versetzt mit 2 ml 10%iger Kaliumjodidlösung und 3 ml Chloroform, schüttelt und titriert das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfatlösung bis zum Verschwinden der Rosafärbung in der Chloroformschicht (1 ml = 0,02 mg aktives Chlor). — Die *Methylorangemethode* beruht darauf, daß das Oxydationspotential von Chloramin (etwa 0,7 V) nicht zur Oxydation von Methylorange ausreicht, während die Oxydation durch das freie Chlor mit dem Oxydationspotential 1,3 V leicht verläuft. Man kann annehmen, daß die Oxydation an der Spaltungsstelle der Azobindung einsetzt. — *Arbeitsweise.* In einer Porzellanschale werden 100 ml Wasser mit 2 Tropfen 5 n Salzsäure angesäuert und schnell unter Rühren mit 0,005%iger Methylorangelösung bis zur beständigen schwachrosa Färbung titriert. 1 ml der Lösung entspricht 0,0217 mg Cl_2. Bei sehr geringen Mengen von freiem Chlor (von 0,07—1,0 mg/l) müssen zum erhaltenen Wert 0,04 mg Chlor addiert werden, da geringe Mengen Chlor mit Methylorange zu langsam reagieren. Bei Durchführung der Titration nach beiden Methoden wird aus der Differenz der erhaltenen Resultate der Chlorgehalt als Chloramin errechnet. — *Arsenit-Tolidinmethode.* Man gießt in drei Gläser A, B und C je 50 ml Wasser. In das Glas A gibt man 0,75 ml o-Tolidinlösung (1 g Tolidin wird mit 5 ml Salzsäure [1:4] zu einer Suspension verrieben, diese in 150—200 ml Wasser gelöst, in einen 1 l-Meßkolben überführt, mit 505 ml Wasser verdünnt und mit Salzsäure [1:4] bis zur Marke aufgefüllt) und rührt schnell um. Es entsteht eine gelbe Färbung, die der Summe freies Chlor + Chloramin + Beimengungen entspricht. In das Glas B werden 0,75 ml o-Tolidinlösung und nach 15 sec 0,75 ml Natriumarsenitlösung (5 g $NaAsO_2$/l) gegeben. Die entstandene Färbung entspricht dem freien Chlor — Beimengungen, die durch Arsenit nicht reduziert werden. In das Glas C werden zuerst 0,75 ml Arsenitlösung und danach 0,75 ml o-Tolidinlösung gegeben. Arsenit reduziert Chlor + Chloramin, die Färbung ist nur durch die Beimengungen bedingt. Nach 3 min wird im Glas B die Chlorbestimmung durch colorimetrische Titration mit bekannter Standardlösung (Gemisch aus Kaliumchromat — Kaliumdichromat) durchgeführt. Man gibt zu 50 ml Wasser aus einer Bürette eine Lösung bestehend aus 0,25 g $K_2Cr_2O_7$ + 0,75 g K_2CrO_4 in 1 l Wasser bis zur gleichen Farbstärke der Flüssigkeit im Glas B. Nach 4 min wird auf gleiche Weise der Gehalt an aktivem Chlor im Glas C und nach 15 min im Glas A bestimmt. — *Die p-Aminodimethylanilinmethode* beruht darauf, daß in neutralem Medium bei p_H — 6,8 freies Chlor schnell mit dem Reagens sich umsetzt unter Bildung einer roten Färbung, deren Intensität gemessen wird. Danach wird zur Lösung KJ gegeben, wobei Chloramin eine äquivalente Menge Jod freisetzt, das ebenfalls mit dem Reagens reagiert, wodurch die Intensität der Färbung ansteigt. Man bringt in einen NESSLER-Zylinder 100 ml des zu untersuchenden Wassers, gibt 2 ml Pufferlösung und 0,5 ml 0,2%ige Reagenslösung in Methylalkohol zu, rührt gut durch und titriert colorimetrisch. Hierzu gibt man in einen anderen Zylinder 50 ml Wasser, die gleiche Menge Pufferlösung (35,5 g Na_2HPO_4 + 34 g KH_2PO_4 in 1 l Wasser) und Reagenslösung und läßt aus einer Bürette eine Jodlösung zulaufen, bis zur gleichen Farbintensität mit dem ersten Zylinder. Zur Bestimmung von Chloramin gibt man in das erste Gefäß KJ-

Kristalle und titriert wie oben mit Jodlösung. Der Gesamtverbrauch von Jod entspricht dem Gesamtgehalt an aktivem Chlor. Diese Methode ist einfacher und schneller als die Arsenit-Tolidinmethode. A. Trofimow.

Zur colorimetrischen Bestimmung von Phenolen in Oberflächenwässern und Industriewässern benutzten M. B. Ettinger, C. C. Ruchhoft und R. J. Lishka[1] die auch von anderer Seite[2] empfohlene Reaktion mit 4-Aminoantipyrin in Gegenwart von alkalischer Kaliumferricyanidlösung[2]. Das entstehende Reaktionsprodukt löst sich in Wasser mit roter Farbe (Absorptionsmaximum bei 510 mμ), in Chloroform und anderen gechlorten Kohlenwasserstoffen mit gelber oder orangegelber Farbe (Absorptionsmaximum 460 mμ). Das Beersche Gesetz ist erfüllt. Von allen Phenolen gibt das einfachste Phenol (C_6H_5OH) die stärkste Färbung. Nichtphenolische aromatische Verbindungen mit einem Keto-enolsystem, starke Oxydations- und Reduktionsmittel oder Substanzen, die sich verfärben oder das Lösungsmittel trüben, müssen vor Ausführung des Verfahrens entfernt werden. Pufferung bewirkende Säuren und Basen sind gleichfalls abzutrennen. — Zur Analyse nimmt man z. B. 500 ml der gereinigten Wasserprobe, 500 ml Blindprobe und je eine 500 ml-Vergleichsprobe mit 0,04, 0,2 und 1,0 mg Phenol je Liter, bringt alle Proben mit 6 n NH_4OH-Lösung auf p_H 9,8—10,2 und versetzt mit je 1 ml 3%iger wäßriger 4-Aminoantipyrinlösung sowie 10 ml 2%iger $K_3Fe(CN)_6$-Lösung, wobei man nach jedem Zusatz gründlich durchmischt. Wenn die Analysenprobe keine stärkere Rotfärbung zeigt als die Vergleichsprobe mit 0,2 mg/l Phenol (Farbvergleich in 100 ml-Nessler-Zylindern), bringt man die Probe und ebenso die Blindprobe und die Vergleichsprobe mit 0,04 mg l Phenol in je einen 1 Liter-Scheidetrichter und schüttelt mit je 15, 10, 5 ml-Portionen Chloroform aus. Die vereinigten und mit Chloroform auf das gleiche Volumen gebrachten Extrakte werden filtriert. Dann mißt man die optischen Dichten der 0,04 mg l-Standard- und der Analysenprobe gegen die Blindprobe bei 460 mμ und berechnet den Phenolgehalt auf Grund der Proportionalitätsbeziehung. Sobald die Prüfprobe eine stärkere Färbung aufweist als der 0,2 mg/l-Standard, mißt man sofort die wäßrigen Lösungen bei 510 mμ unter Benutzung des 1 mg/l-Standards. H. Freytag.

Zur schnellen Magnesiumbestimmung im Zement wird nach K. G. Kawe Andersson[3] in der schwedischen Industrie mit Vorteil das colorimetrische Verfahren mit *Brillantgelb* angewendet[4]. 0,200 g staubfein gepulverte Probe wird (mit 0,2 g $CaCO_3$ im Bedarfsfalle bei niedrigem Ca-Gehalt gemischt) zum Sintern erhitzt. Alsdann wird in 20 ml Salzsäure (1 : 1) gelöst, mit Wasser auf 50 ml verdünnt und in einen 500 ml-Meßkolben filtriert. Nach dem Auffüllen zur Marke pipettiert man eine aliquote Menge in einen 100 ml-Kolben, verdünnt auf 65—70 ml und setzt zur Stabilisierung 10 ml einer filtrierten 0,2%igen Lösung von Tylose SL 100 [2 g Tylose, 0,12 g $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\ H_2O$ und 2,6 g $CaCl_2 \cdot 2\ H_2O$ auf 1 Liter] zu. Hierauf versetzt man mit 5 ml einer filtrierten 0,02%igen Lösung von Brillantgelb, nach dem Durchmischen mit 10 ml 10%iger NaOH-Lösung, bringt auf 100 ml und photometriert bei 550 mμ. Der Fe-Gehalt darf nicht 0,5 mg übersteigen, Mn vertieft die Farbe etwas. Die Methode ist genauer als die Oximmethode und kann in 30—35 min den Mg-Gehalt von Klinker- und Zementproben ergeben.

W. Gottwald.

[1] Analyt. Chemistry **23**, 1783 (1951). Publ. Health Service, Cincinnati, Ohio.

[2] Martin, R. W.: Analyt. Chemistry **21**, 1419 (1949); vgl. diese Z. **132**, 199 (1951). — Shaw, J. A.: Analyt. Chemistry **23**, 1788 (1951); vgl. diese Z. **138**, 215 (1953).

[3] Analyt. Chemistry **24**, 1028 (1952). AB Gullhögens Bruk, Skövde, Schweden.

[4] Vgl. M. Taras, Analyt. Chemistry **20**, 1156 (1948).

Die Bestimmung von Zinkoxyd in Zinkstaub gründet G. H. Osborn[1] auf die Tatsache, daß Zinkoxyd im Gegensatz zu metallischem Zink in Ammoniumacetatlösung löslich ist. — Man übergießt 2 g Probe mit einer Lösung von 30 g Ammoniumacetat in 100 ml Wasser, rührt 10 min lang und läßt dann 2 Std stehen. Hierauf filtriert man durch eine Glasfritte, wäscht den Metallniederschlag zunächst mit kaltem Wasser, dann mit Alkohol und Äther und kann ihn nach kurzem Trocknen im Vakuumexsiccator wägen. Oder man löst ihn in Säure und bestimmt das Zink in der Lösung nach bekannten Methoden. Das in der Ammoniumacetatlösung gelöste Zinkoxyd wird bestimmt, indem man nach Zugabe von 10 ml Ammoniaklösung mit Schwefelwasserstoff fällt, den Niederschlag unter Zuhilfenahme von Filterschleim filtriert, vom Filter mit Schwefelsäure löst und in der Lösung nach Übersättigen mit Alkalilauge elektrolysiert. A. Kurtenacker.

Bei der Bestimmung von Zink, Zinkoxyd und Zinkchlorid in Galvanisierrückständen bedienen sich E. F. Pellowe und F. R. F. Hardy[2] zur Trennung des Oxyds vom Metall der von G. H. Osborn[3] für den gleichen Zweck ausgenutzten Löslichkeit von Zinkoxyd in Ammoniumacetatlösung. — *Arbeitsvorschrift.* 2 g des fein verriebenen Rückstandes werden mit 100 ml 30%iger Ammoniumacetatlösung 10 min geschüttelt. Man filtriert, wäscht den Rückstand gut aus und bringt das Filtrat in einem 200 ml-Meßkolben auf das Volumen. — *Zinkchlorid.* 50 ml dieser Analysenlösung werden mit 25 ml 50%iger Schwefelsäure versetzt und mit 0,1 n Silbernitratlösung unter Verwendung von Diphenylaminblau als Indicator titriert[4]. — *Zinkoxyd.* Ein weiteres Volumen der Analysenlösung, welches etwa 0,1 g Zink enthält, wird mit soviel 50%iger Schwefelsäure, 30%iger Ammoniumacetatlösung und Wasser versetzt, daß man auf ein Endvolumen von 100 ml kommt und die Konzentration an Schwefelsäure 10% und die von Ammoniumacetat 15% beträgt. Man titriert mit $K_3Fe(CN)_6$-haltiger Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung in der bekannten Weise; als Indicator dient eine 0,5%ige Lösung von Diphenylbenzidin in konzentrierter Schwefelsäure. Vom Ergebnis zieht man den dem Chlorid entsprechenden Zinkanteil ab und berechnet den Rest als ZnO. — *Zinkmetall.* Der Filterrückstand wird in 20%iger Schwefelsäure gelöst, wenn nötig filtriert und in einem 100 ml-Meßkolben auf Volumen gebracht. Passenden aliquoten Anteilen fügt man die benötigten Mengen Ammoniumacetatlösung, Schwefelsäure und Wasser zu und titriert mit Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung wie bei ZnO angegeben. Aus dem Verbrauch an Maßflüssigkeit wird der Gehalt an metallischen Zink berechnet.

H. E. Frey.

Untersuchung von Kautschuk. *Über die Wanderung bestimmter Mischungskomponenten von Probe zu Probe während der gemeinsamen Alterung verschiedener Gummimischungen* berichten Marion B. Fackler und J. S. Rugg[5]. Die Versuche wurden in der Bierer-Davis-Bombe nach dem amerikanischen Standardverfahren[6] durchgeführt. Die Proben wurden jeweils 48 Std lang bei 80°C einem Druck von 21 kg/cm² ausgesetzt. Danach wurden Reißfestigkeit, Dehnung und die Shore-

[1] Analyst (London) **76**, 114 (1951). The British Drug Houses Ltd., Labor. Chemical Group Poole, Dorset (England).

[2] Analyst (London) **77**, 208 (1952). Crittall Manufact. Co. Ltd., Manor Works, Braintree, Essex.

[3] Analyst (London) **76**, 114 (1951); vgl. das vorangehende Referat.

[4] Vgl. R. Lang und J. Messinger, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1429 (1930); vgl. diese Z. **86**, 368 (1931).

[5] Analyt. Chemistry **23**, 1646 (1951). The Gates Rubber Co., Denver, Colo. (USA).

[6] Amer. Soc. Testing Materials, A. S. T. M. Designation D 297—43T.

Durometerzahl bestimmt. Die physikalischen Werte von Proben nach Einzelbehandlung in der Bierer-Davis-Bombe unterschieden sich wesentlich von den Werten, die man dann erhielt, wenn dieselben Proben zusammen mit anders aufgebauten Stücken dem Alterungstest unterworfen wurden. Die Ergebnisse ließen sich reproduzieren. Am Beispiel dreier Laufflächenmischungen, die sich lediglich in der Dosierung vom Alterungsschutzmittel unterscheiden, wird gezeigt, daß die physikalischen Werte, die nach der Einzelalterung sehr verschieden sind, bei der Gruppenalterung praktisch übereinstimmen. Entsprechende Versuche wurden mit Proben von verschiedenem Schwefelgehalt, sowie auch mit kupferoleathaltigen Mischungen, die verschiedene Alterungsschutzmittel enthielten, durchgeführt. Die Ergebnisse führen dann zu der Schlußfolgerung, daß für die Alterungstests mit der Sauerstoffbombe Einzeluntersuchungen je in einer eigenen Bombe vorgeschrieben werden sollten. Die Ergebnisse chemischer Analysen bestätigten, daß tatsächlich Wanderung stattfindet. Alterungsschutzmittel wurden mit Hilfe bekannter Tüpfelreaktionen identifiziert[1]: Proben, die ursprünglich kein Alterungsschutzmittel enthielten, gaben nach Einzelalterung einen negativen Test, hingegen nach Gruppenalterung mit Proben, die Alterungsschutzmittel enthielten, einen positiven. — Im Falle Schwefel erfolgten quantitative Bestimmungen, deren Resultate die Autoren nicht angeben. Für diesen Fall seien weitere Untersuchungen nötig.

R. F. Shaw und S. R. Adams[2] beschreiben *Alterungsteste für Gummimischungen*, bei denen die Probe nicht völlig zerstört wird. Die üblichen Methoden mit künstlicher Alterung im Luftofen oder in der Sauerstoffbombe und nachträglicher Bestimmung physikalischer Werte, vornehmlich der Reißfestigkeit, stimmen im allgemeinen nicht mit den Alterungseigenschaften überein, die dieselben Mischungen dann in der Praxis zeigen. In dem Bemühen, Alterungsteste zu finden, deren Ergebnisse mit dem Verhalten des geprüften Materials in der Praxis besser übereinstimmen, wurden folgende Methoden entwickelt: Eine Methode bedient sich der Messung des elektrischen Widerstandes der Probe vor und nach der Alterung. Während der künstlichen Alterung, bei der Risse entstehen, verringert sich der durchschnittliche Querschnitt der Probe und damit deren elektrische Leitfähigkeit. T-50-Streifen von einem 2 mm starken Fell werden um 25% gedehnt; die Alterung erfolgt bei einer Konzentration von 0,015% Ozon und 40° C. Die Ergebnisse zeigen ein stetiges Ansteigen des elektrischen Widerstandes bei wachsender Alterungsdauer.

Bei einer zweiten Methode wird das Wachsen der Dehnung eines T-50-Streifens, an dem nach künstlicher Alterung ein konstantes Gewicht aufgehängt wird, gemessen. Die Proben werden wiederum um 25% gedehnt, der Ozonatmosphäre ausgesetzt, dann in vertikaler Anordnung mit je 400 g Zuggewicht belastet und die sich ergebende Dehnung gemessen. Je mehr Risse festgestellt wurden, um so größer ist die Dehnung. Unter Beibehaltung dieses Prinzips wird eine dritte Methode angegeben: Streifen von 152,0 × 6,4 × 2,03 mm werden entweder durch Einhängen in einen Luftofen einer Hitzeeinwirkung unterzogen oder unter 25% Dehnung einer Ozonatmosphäre ausgesetzt. Mittels einer hinreichend empfindlichen Apparatur erfolgen dann Zugbelastungen, die Dehnungen im Bereich von 0 — 150% verursachen, aber nicht zum Reißen führen. Die Ergebnisse sollen gut reproduzierbar sein.

Ein Verfahren zur schnellen quantitativen Ermittlung des Kohlenwasserstoffanteils von rohem Naturkautschuk durch Bestimmung des Brechungsindexes beschreiben Rachel J. Fanning u. N. Bekkedahl[3]. — *Arbeitsweise.* Die zerkleinerte, gewogene

[1] Vanderbilt Rubber Handbook, 9th ed., S. 514 (1948).

[2] Analyt. Chemistry **23**, 1649 (1951). Rock Island Arsenal, Rock Island, Ill.

[3] Analyt. Chemistry **23**, 1653 (1951). Nat. Bureau of Standards, Washington, D. C.

Kautschukprobe wird nach dem Standardverfahren[1] mit Aceton extrahiert; sie soll dann noch etwa 1,1 g wiegen. Die Probe wird 1 Std bei 100°C im Vacuum getrocknet und zurückgewogen, dann in einen 30 ml-Becher übergeführt, der vorher zusammen mit einem Glasstab gewogen wurde, und mit 3 ml Monobromnaphthalin versetzt. Ein zweiter, ebensolcher Becher mit 3 ml Lösungsmittel wird bereitgestellt und der Brechungsindex von letzterem unter Beobachtung der Temperatur, gemessen. Beide Becher werden darauf mit Uhrgläsern bedeckt und etwa 30 min lang im Trockenschrank auf 140°C erwärmt. Dann wird alle 10–15 min gerührt, während die Wärmebehandlung 1 Std oder länger fortgesetzt wird, bis man eine homogene Lösung hat. Ist dies der Fall, wird unter Kühlung gerührt und dann gewogen. Die Brechungsindices der Inhalte beider Becher werden mit dem ABBE-Refraktometer mehrmals gemessen. Wenn die Werte nicht auf 0,0001 genau reproduzierbar sind, ist der ganze Gang zu wiederholen. Zur Errechnung der Ergebnisse bezieht man die erhaltenen Werte auf 25°C (Temperaturkoeffizient der Dichte des Lösungsmittels = $673{,}10^{-6}$ je °C). Der Gehalt an Kautschukkohlenwasserstoffen eines natürlichen Kautschuks läßt sich dann errechnen gemäß:

$$\% \text{ Kautschuk-KW} = \left(\frac{M - E}{D}\right)\left(\frac{n_s - n_M}{n_M - 1{,}5190}\right)\left(\frac{90{,}6}{R}\right),$$

worin M das Gewicht der extrahierten Kautschukprobe plus Lösungsmittel im Becher, E das Gewicht der extrahierten Kautschukprobe allein, D die Dichte des Lösungsmittels in g/ml bei 25°C, R das Gewicht der Probe vor der Acetonextraktion, n_s der Brechungsindex des Lösungsmittels bei 25°C und n_M der Brechungsindex des Gemisches Kautschuk plus Lösungsmittel bei 25°C bedeuten.

Bei Anwendung des Verfahrens wird vorausgesetzt, daß im extrahierten Material außer Kautschuk-KW keine anderen löslichen Substanzen vorliegen, und daß der Brechungsindex einer Lösung von Kautschuk-KW eine lineare Funktion der Volumenkonzentration der Lösung ist. Das Zutreffen dieser Voraussetzungen wurde an verschiedenen Materialien sichergestellt. Die Methode liefert gute Ergebnisse.

AURELIA ARNOLD, J. MADORSKY und L. A. WOOD[2] beschreiben ein Verfahren zur *Bestimmung des Brechungsindexes* von synthetischem Kautschuk GR-S; die Methode kann bei entsprechender Modifizierung auch für andere Kautschuktypen Verwendung finden. — Die auf eine Stärke von 0,05 cm ausgezogene Probe wird auf einem 1 cm² großen Aluminiumblech befestigt und mit einem Gemisch von 70 Raumteilen Äthylalkohol und 30 Raumteilen Toluol extrahiert. Nach dem Trocknen erhitzt man die zwischen Aluminiumfolien mit 23–135 kg gepreßte Probe 10 min auf 100°C, kühlt unter Beibehaltung des Druckes und verwendet zur Messung im ABBE-Refraktometer mittels eines Rasiermessers scharf herausgeschnittene Streifen, die völlig frei von Luftblasen sind. In der Originalarbeit sind alle Einzelheiten der Arbeitsweise, die sorgfältig beachtet werden müssen, ausführlich beschrieben.

Bei Bestimmung des Gesamtschwefels in vulkanisierten Gummimischungen beseitigt H. FREY[3] die durch Eisen- oder Chromsalze hervorgerufenen Störungen der Sulfatbestimmung durch Ionenaustausch in einer Wofatit KS-Säule. — Man versetzt 1–1,5 g auf einer enggestellten Walze zermahlenes Vulkanisat in einem weithalsigen 250 ml-ERLENMEYER-Kolben mit 0,1–0,2 g Magnesiumoxyd, 50 ml Salpetersäure

[1] Amer. Soc. Testing Materials, Committee D-11 on Rubber and Rubberlike Materials, „A. S. T. M. 1949 Standards", Part 6, p. 822.

[2] Analyt. Chemistry **23**, 1656 (1951). Nat. Bureau of Standards, Washington, D. C.

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **5**, 375 (1951). Veith-Gummiwerke A.G., Höchst/Odenw.

(D 1,42) und 3—4 ml Brom, läßt $^1/_2$ Std stehen und verdampft dann auf dem Sandbad bis fast zur Trockne. Nach Zugabe von weiteren 20—30 ml Salpetersäure und 8 ml 60—70%iger Perchlorsäure verkocht man rasch auf das halbe Volumen, setzt noch 10 ml Perchlorsäure zu und raucht zur Trockne ab. Den hellen Salzrückstand löst man in 100 ml Wasser und 1 ml Salzsäure (D 1,16), filtriert und wäscht heiß, fügt zum Filtrat n Natronlauge bis zur Bildung eines Hydroxydniederschlages und löst diesen in n Salzsäure eben wieder auf. Enthielt die untersuchte Probe Eisenoxyd- oder Chromoxydfarbstoffe, so versetzt man die Lösung mit 0,3—0,4 g festem Hydrazinhydrochlorid, kocht 5 min, kühlt auf 20—30° C ab und läßt dann mit einer Geschwindigkeit von 30—40 ml/min durch die Austauschersäule laufen. Die Säule (17 cm hoch, 2,8 cm ⌀) mit unten eingeschmolzenem G_2-Frittenboden enthält etwa 52 g Wofatit KS, das vor Benutzung durch Behandlung mit 7,5%iger Salzsäure in die H-Form gebracht und dann chlorfrei gewaschen wird. Nachdem die Analysenlösung das Harz passiert hat, wäscht man zweimal mit je etwa 100 ml Wasser von 30—40° C sorgfältig aus und füllt dann im Meßkolben zur Marke auf. Die Sulfatbestimmung wurde vom Verf. acidimetrisch mit Benzidin in bekannter Weise durchgeführt.

Nach einer neuen Mitteilung von H. Frey[1] ist zur *Sulfatbestimmung* auch die *photometrische Titration bis zur maximalen Trübung* gut geeignet. Zum Aufschluß des Vulkanisats wird eine verbesserte Arbeitsweise angegeben. — *Ausführung.* Eine eingewogene Menge zerkleinertes Vulkanisat (0,5—0,6 g bei Proben mit weniger als 1% S, 0,3—0,5 g bei über 1% S, 0,2—0,3 g bei über 2% S) wird in einem 100 ml-Erlenmeyer-Kolben mit weitem Hals mit 0,2 g ZnO, 20 ml Salpetersäure (D 1,40) und 25 ml 60—70%iger Perchlorsäure versetzt. Man erwärmt zunächst 15 min lang mäßig, dann 1 Std zu lebhaftem Sieden. Wenn nur noch ein kleiner Flüssigkeitsrest da ist, versetzt man noch einmal mit etwas Perchlorsäure, sofern dies nötig erscheint. Man raucht scharf zur Trockene ab, läßt abkühlen, versetzt mit 5 ml konzentrierter Salzsäure, raucht wieder zur Trockene ab und beläßt dann das Ganze in diesem Zustand 15 min lang bei großer Hitze. Nach dem Abkühlen nimmt man mit 30 ml Wasser auf, fügt 1—2 ml etwa 1 n Salzsäure zu, erhitzt und filtriert schließlich den unlöslichen Rückstand ab, wonach das Filtrat mit Alkali soweit neutralisiert wird, bis sich ein auftretender Hydroxydniederschlag eben wieder löst. Die Lösung wird in einen 100 ml-Meßkolben übergeführt und zur Marke aufgefüllt. — *Trübungstitration.* Man versetzt 25—40 ml der Lösung in einem Becher mit 40 ml Äthylalkohol, gießt das Gemisch nach Erhitzen auf etwa 60° C in eine 100 ml-Küvette des Lange-Colorimeters und spült mit etwas Wasser nach. Das Gesamtvolumen soll dann etwa 100 ml betragen. Die Zelle wird in das Meßgerät eingesetzt; darüber ist eine Halbmikrobürette (Gesamtinhalt 25 ml, graduiert auf je 0,05 ml) angeordnet. Ein mechanischer Glasrührer taucht in die Lösung ein und sorgt bei der Titration für gleichmäßige Verteilung des auftretenden Niederschlags. Maßflüssigkeit ist eine 0,02 n Bariumchloridlösung. Das Amperemeter des Colorimeters funktioniert als Endpunktsindicator. Man arbeitet mit blaugrünen Filtern. Die Titration wird langsam und vorsichtig ausgeführt. Die optimale Lösungstemperatur beträgt 45—55° C, der optimale p_H-Bereich liegt zwischen 5,0 und 7,5. Bei auftretendem Niederschlag nimmt die Lichtdurchlässigkeit der Lösung ab, wobei der Zeiger des Amperemeters sich gleichmäßig bewegt. Sobald der Zeiger stehenbleibt, also kein neuer Niederschlag mehr auftritt, wird der Hahn der Bürette geschlossen und aus dem Verbrauch an Reagenslösung das Ergebnis errechnet. In der Regel wird 0,2—0,3 ml übertitriert. Eine entsprechende empirische Korrektur soll sich der

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **6**, 28 (1952). Veith-Gummiwerke A.G., Höchst/Odenw.

Analytiker durch vorheriges Üben selbst festlegen. Die benutzte Anordnung ist an anderer Stelle abgebildet[1]. Das beschriebene Verfahren der Sulfattitration gibt nach R. Wickbold[2] gute Resultate.

Eine Methode zur colorimetrischen Bestimmung von Kupfer in Farben und Kautschukchemikalien mit Zinkdibenzyldithiocarbamat geben R. I. Martens und R. E. Githens sr.[3] an. Dabei hat man keine Filtrationen, denn man extrahiert das Kupfer direkt aus saurer Lösung in eine 0,01%ige Reagenslösung in Tetrachlorkohlenstoff. Das ist mit dem üblichen Natriumdiäthyldithiocarbamat nicht möglich, da dieses in saurem Medium instabil ist. Die Kupferbestimmung wird nicht gestört durch Al, As, Cd, Ca, Cr^{III}, Fe^{II}, Pb, Mn^{II}, Sn^{IV}, U^{VI}, Zn. Die Störungen durch größere Mengen Hg^{II} (über 0,2 g), Ag (über 0,001 g) oder Sb (über 0,1 g) können durch Anwendung eines zur Bindung der Metalle hinreichenden Reagensüberschusses, bei Hg auch durch Zugabe von 40%iger KBr-Lösung, beseitigt werden. Bi sowie größere Mengen Ni und Co stören sehr und müssen vor der Cu-Bestimmung nach unten angegebenen Methoden abgetrennt werden. — *Arbeitsgang.* Man erwärmt 1 g Probe in einem 800 ml-Kjeldahl-Kolben mit 10 ml konzentrierter Schwefelsäure unter Zugabe von 1—2 Glasperlen vorsichtig bis zur beginnenden Verkohlung, gibt 0,5 ml konzentrierter Salpetersäure zu und setzt das Erwärmen unter weiterer Zugabe kleiner Mengen Salpetersäure fort. Dann gibt man etwas Schwefelsäure nach, um die Probe naß zu halten und erhitzt, bis SO_3-Dämpfe entstehen. Wenn die Probe dann nicht heller wird, kühlt man etwas ab und gibt vorsichtig 5 ml Wasserstoffperoxyd zu und erhitzt erneut zum Sieden. Weitere kleine Mengen Peroxyd können, falls nötig, nachgegeben werden. Wenn sich die Probe nicht mehr verändert, gibt man 50—100 ml kupferfreies Wasser zu, dampft ein bis zum Entweichen von SO_3-Dämpfen und erhitzt weiter, bis nicht mehr als 5 ml Schwefelsäure zurückbleiben. Man kühlt ab, verdünnt mit kupferfreiem Wasser auf 50 ml und kühlt wieder ab.

Das Ganze oder ein abgemessener Teil, der nicht mehr als 40 μg Kupfer enthalten soll, wird in einem 250 ml-Scheidetrichter mit destilliertem Wasser auf etwa 100 ml verdünnt und mit 10 ml 0,01%iger Reagenslösung in Tetrachlorkohlenstoff 30 sec lang kräftig geschüttelt. Dann filtriert man die Tetrachlorkohlenstoffschicht durch Baumwolle und mißt die Lichtabsorption bei 435 mμ gegen Tetrachlorkohlenstoff. Eine Blindprobe läuft durch den ganzen Arbeitsgang mit. Den Kupfergehalt entnimmt man einer über den Bereich von 0—60 μg Kupfer angefertigten Eichkurve. Die Säureschicht kann für eine evtl. Manganbestimmung weiterverarbeitet werden.

In Anwesenheit von Wismut versetzt man je 30—40 ml der schwefelsauren Lösung mit 5 ml konzentrierter Salzsäure, extrahiert mit Reagenslösung wie oben beschrieben und überführt den Extrakt in einen anderen Scheidetrichter. Hier gibt man 5 ml 8 n Schwefelsäure und 2 ml 0,5 n Kaliumpermanganatlösung (zur Zerstörung des Reagenses) zu, schüttelt einige sec, versetzt mit 3 ml 10%iger Hydroxylaminhydrochloridlösung, schüttelt kurz, läßt 3 min stehen, gibt dann noch 25 ml konzentrierte Salzsäure zu und entfernt die Tetrachlorkohlenstoffschicht. Die Säureschicht extrahiert man mit frischer Reagenslösung durch 3 min langes Schütteln und colorimetriert. — Bei Anwesenheit größerer Mengen von Nickel und Kobalt schüttelt man wie gewöhnlich aus, gibt zu der abgezogenen CCl_4-Schicht 30 ml Wasser, 5 ml 8 n Schwefelsäure und 2 ml 0,5 n Kaliumpermanganatlösung, schüttelt einige sec, gibt 3 ml 10%ige Hydroxylaminhydrochloridlösung zu, schüttelt kurz und zieht nach 5 min langem Stehen die CCl_4-Schicht ab, die verworfen wird. Man extrahiert nun mit einer frischen Menge Reagenslösung und colorimetriert. H. E. Frey.

[1] H. E. Frey: diese Z. **134**, 352 (1951).

[2] Fette und Seifen **54**, 394 (1952).

[3] Analyt. Chemistry **24**, 991 (1952). E. J. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Del.

Stickstoffbestimmungen in Petroleum und Schieferölen bieten gewisse Schwierigkeiten, worüber J. S. Ball und R. van Meter[1] berichten. In 17 Laboratorien wurden 3 Proben von Schieferöl (1 Probe rohes Öl und 2 Proben Destillate) Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl und nach Dumas, jeweils in Makro-, Halbmikro- und Mikroverfahren durchgeführt. Die Resultate befriedigten nur teilweise. Die besten Werte lieferte die Makrobestimmung nach Kjeldahl, während die Mikro-Kjeldahl-Bestimmung meist zu niedrige Resultate ergab. Aber auch bei der Makrobestimmung besteht eher die Tendenz zu niedrige als zu hohe Werte zu ergeben. Bei dem Dumas-Verfahren, das meist in der Mikroausführung angewendet wurde, fallen dagegen die Werte leicht etwas zu hoch aus. Die Fehler werden in der Hauptsache auf die Widerstandsfähigkeit der in den untersuchten Materialien vorhandenen ringförmigen Stickstoffverbindungen zurückgeführt. Unvollständige Überführung des Stickstoffs dieser Verbindungen in Ammoniak bedingt nach Kjeldahl zu niedrige Resultate, während unvollständige Verbrennung bei dem Dumas-Verfahren durch Beimengung von Verkrackungsprodukten (Methan oder anderen Kohlenwasserstoffen) zum Stickstoff zu hohe Resultate ergibt. Das Stickstoffvolumen kann außerdem durch beigemengte Stickoxyde und CO_2 vergrößert werden.

Zur Vermeidung der Fehler bei dem Kjeldahl-*Verfahren* ist nach G. R. Lake, Ph. McCutchan, R. van Meter und J. C. Neel[2] das Einhalten einer bestimmten Temperatur während des Aufschlusses von entscheidender Bedeutung. Zu niedrige Temperatur verursacht zu niedrige Resultate oder verlangt sehr lange Aufschlußzeiten, zu hohe Temperatur kann zu Stickstoffverlusten führen. Es wird folgende Arbeitsweise empfohlen:

In den Kjeldahl-Aufschlußkolben gibt man zur Erhöhung der Temperatur etwa 20 g Kaliumsulfat, sodann 1,3 g aus einer Tropfflasche abgemessenes Quecksilber und 15 ml konzentrierte Schwefelsäure. Dann trägt man langsam unter Umschwenken je nach N-Gehalt etwa 1 g Muster, auf 0,0001 g genau gewogen, ein; feste Substanzen bringt man mitsamt dem Einwägetiegelchen in die Kolbenflüssigkeit. Man spült mit 15—25 ml konzentrierter Schwefelsäure nach. Nach Zugabe von Siedesteinchen erhitzt man zunächst, solange Verkohlung und Schäumen stattfindet, bei niedriger Temperatur etwa 45—60 min, vorzugsweise auf einer Heizplatte. Dann erst steigert man die Temperatur zur vollen Höhe von etwa 390 bis höchstens 410° C, wobei die Kondensationsgrenze der Schwefelsäure etwa ein Drittel der Kolbenhöhe erreicht. Man hält diese Temperatur, bis die Flüssigkeit klar und durchsichtig geworden ist, etwa 1—$1^1/_2$ Std. Nach Abkühlen setzt man zunächst zur Auflösung des Salzkuchens 100 ml Wasser bei äußerer Kühlung zu und endlich den Rest von 300 ml Wasser. In die Destillationsvorlage (schräg gestellter 500 ml-Erlenmeyer-Kolben) gibt man 25 ml gesättigte Borsäurelösung mit 5 Tropfen Indicator, wozu eine 0,1%ige wäßrige Lösung von *Methylpurpur* (nicht Methylviolett) vorgeschlagen wird. Der Indicator soll schärfer umschlagen als die gewöhnlich verwendeten Indicatoren. In den Kjeldahl-Kolben gibt man 2—3 Stückchen Zinkschaum und langsam 100 ml einer Lösung, die 40% Natriumhydroxyd und 3% Natriumsulfid enthält. Diese Lösung soll eine Schicht am Boden bilden und sich erst langsam ohne heftige Reaktion mit der überstehenden Flüssigkeit mischen. Man destilliert etwa 130 ml Flüssigkeit in die Vorlage, unterbricht dann, zieht das Einleiterohr aus der Flüssigkeit und spült mit Wasser nach, bis 150 ml erreicht sind. Man titriert dann mit 0,1 bzw. 0,01 n Schwefelsäure, bis sich beim Indicatorumschlag aus Grün über Grau die ersten Spuren von Purpurrot

[1] Analyt. Chemistry **23**, 1632 (1951). U.S. Bureau of Mines, Laramie, Wyo.

[2] Analyt. Chemistry **23**, 1634 (1951). Union Oil Co. of California, Wilmington, Calif., u. U.S. Bureau of Mines, Laramie, Wyo.

zeigen. Mit Blindproben aus einer Zuckerlösung prüft man die verwendeten Chemikalien.

Eine Verbesserung des Mikro-N-Verfahrens nach DUMAS konnten R. VAN METER, O. W. BAILEY und E. C. BRODIE[1] durch massenspektrometrische Bestimmung der Verunreinigungen in dem aufgefangenen Stickstoff erzielen. Das Stickstoffvolumen wird dann entsprechend korrigiert. Zur verlustlosen Überführung des kleinen Gasvolumens aus der DUMAS-Mikroauffangröhre schmelzt man am oberen Ende außerhalb des Hahns statt des sonst angebrachten Einfülltrichters eine waagrecht umgebogene Verbindungsröhre mit Schliff an. Das Gas aus der DUMAS-Röhre leitet man zunächst zur Trocknung durch eine mit wasserfreiem Magnesiumperchlorat gefüllte Röhre und dann in das Massenspektrometer bei einem Druck von 0,07 mm, der durch einen PIRANI-Druckmesser gemessen wird. H. ZELLNER.

Sauerstoffbestimmung in den in Verbrennungsmotoren enthaltenen Verbrennungsrückständen. V. L. VALDMAN, A. M. FOMINA und E. A. BONDAREVSKAJA[2] überprüften die Eignung des Verfahrens von M. O. KORŠUN[3] zur Untersuchung der Abscheidungen. Das Verfahren ist eine Modifikation der bekannten Methode von SCHÜTZE-UNTERZAUCHER. Die Probe wird also im Stickstoffstrom geglüht und die Pyrolyseprodukte streichen durch eine auf 1150° C erhitzte Schicht von granuliertem Ruß. Der Sauerstoff übergeht dabei quantitativ in CO, das beim weiteren Überleiten über eine auf 115—120° C erhitzte J_2O_5-Schicht zu CO_2 oxydiert wird. Die Sauerstoffbestimmung kann dann aus der Gewichtsabnahme von J_2O_5, aus der Menge des entwickelten Kohlendioxyds oder des entstandenen Jods erfolgen, wobei man gewichtsanalytisch oder volumetrisch arbeiten kann. Die Einwaagen betragen 10—20 mg. In den untersuchten Abscheidungen wurden 5% bis 56,5% mineralische Bestandteile festgestellt, der Sauerstoff ist daher nicht auf die Gesamteinwaage, sondern auf den organischen Teil der Substanz zu beziehen. Dabei ergeben sich nach der angewandten Methode um 2,3—16,5% mehr Sauerstoff als bei Berechnung des Sauerstoffgehaltes aus der Differenz 100 − (%C − %H). Der aus der letzten Differenz berechnete Sauerstoffgehalt weicht wiederum um 3—5% von dem Sauerstoffgehalt ab, der sich auch der Differenz zwischen Gesamtsauerstoffgehalt und seinem Gehalt im mineralischen Teil der Probe ergibt. Das Verfahren der direkten Sauerstoffbestimmung ist also zur Untersuchung von technischen Produkten mit mineralischen Bestandteilen nicht geeignet.
A. TROFIMOW.

Bei der Bestimmung von Chlor und Schwefel in Mineralöl durch Verbrennung in der Sauerstoffbombe ist es notwendig festzustellen, ob die Zündung richtig funktioniert hat und die Ölprobe verbrannt ist. Man prüft gewöhnlich durch Berühren mit der Hand, ob sich die Bombe erwärmt hat. Diese Prüfung ist aber wegen der Gefahr der Explosion der Bombe nicht unbedenklich. CH. H. HALE[4] schlägt deshalb als einfachen Ausweg vor, an die Außenwand der Bombe mit einem Gummiband die Lötstelle eines Thermoelementes (Eisen-Konstantan) dicht anliegend zu befestigen. Das Galvanometer des Thermoelementes gibt nach der Verbrennung einen deutlichen Ausschlag, selbst wenn die Bombe in Eiswasser steht. Zeigt sich kein Ausschlag, so kann man den Heizstrom für den die Zündung bewirkenden Platindraht verstärken, ohne die Bombe aus dem Wasserbad und dem Schutzzylinder herausnehmen zu müssen. A. KURTENACKER.

---

[1] Analyt. Chemistry **23**, 1638 (1951). U.S. Bureau of Mines, Laramie, Wyo., (USA).
[2] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **1950**, H. 7, 869 [Russisch].
[3] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **9**, H. 5/6, 615 (1940).
[4] Analyt. Chemistry **24**, 416 (1952). Continental Oil Co., Ponca City, Okla., (USA).

Zur Bestimmung des Vanadiumgehaltes von Heizölaschen eignet sich nach G. L. Hopps und A. A. Berk[1] die Phosphorwolframsäuremethode, die auf der Messung der Farbintensität des gelben Phosphorwolframvanadinsäurekomplexes beruht. Anwesendes Eisen stört dabei nicht und anwesendes Chrom nur in Gehalten von mehr als 5%, die aber in den Heizölaschen praktisch nicht vorkommen. Der gesamte Vanadiumgehalt kann durch Säurebehandlung der Aschen in Lösung gebracht werden, so daß sich ein Schmelzaufschluß erübrigt. — Man versetzt 10 bis 20 mg der fein gepulverten Probe in einem 50 ml-Becherglas mit 2 ml konz. Schwefelsäure und 0,5 ml konz. Salpetersäure, erhitzt vorsichtig bis zum Auftreten von SO_3-Nebeln und dann weiter, bis ein beträchtlicher Teil der Salze auskristallisiert. Dazu genügen etwa 5 min. Nach dem Abkühlen fügt man 10—15 ml Wasser und 3 ml konz. Salpetersäure zu und erhitzt bis zur Auflösung sämtlicher Salze. Hierauf versetzt man mit 1 ml 85%iger Phosphorsäure und 1,5 ml 0,5 m Natriumwolframatlösung, kocht kurz auf, kühlt und ergänzt im 25 ml-Meßkolben zur Marke. Die Lichtdurchlässigkeit dieser Lösung wird in einem photoelektrischen Colorimeter, am besten mit Hochdruck-Quecksilberdampflampe unter Verwendung von Filter Nr. 436 gegen Wasser gemessen. Der Vanadiumgehalt wird einer unter gleichen Bedingungen gewonnenen Eichkurve entnommen. Das Verfahren ergab in Lösungen mit 0,005—0,450 mg V in 25 ml genaue Resultate. W. Gottwald.

Schädlingsbekämpfungsmittel. *Technisches Pentachlorphenol*, das als *Fungicid* und *Herbicid* viel angewendet wird, kann nach J. B. LaClair[2] UV-spektrophotometrisch analysiert werden. Das technische Produkt enthält neben Pentachlorphenol 2,3,4,6-Tetrachlorphenol und ein nicht näher identifiziertes Polymerisationsprodukt. Außerdem ist das Pentachlorphenol häufig mit verschiedenen Chlorphenylphenolen gemischt. Zur Nebeneinanderbestimmung von Penta- und Tetrachlorphenol eignen sich Extinktionsmessungen bei 255 und 285 mμ, weil sich die beiden Stoffe bei diesen Wellenlängen am wenigsten stören. Das Lambert-Beersche Gesetz ist erfüllt. Von den Chlorphenylphenolen, die bei genannten Wellenlängen starke Absorption aufweisen, und von dem Polymerisationsprodukt trennt man Penta- und Tetrachlorphenol durch Ausschütteln mit Tetranatriumpyrophosphatlösung. — *Ausführung.* Man gibt eine 5–15 mg Pentachlorphenol enthaltende Probe zu 25 ml Kerosin oder Stoddard-Lösungsmittel, schüttelt mit 10 ml 5%iger $Na_4P_2O_7 \cdot 10\,H_2O$-Lösung aus und zieht die wäßrige Schicht möglichst vollständig in einen zweiten Scheidetrichter ab. Das Ausschütteln wird noch sechsmal mit je 5 ml Pyrophosphatlösung wiederholt. Die vereinigten wäßrigen Extrakte werden zur Entfernung von Lösungsmittelspuren mit etwa 10 ml Petroläther ausgeschüttelt und die Petrolätherschicht wird zweimal mit einigen ml Wasser gewaschen. Die Waschwässer vereinigt man mit den Pyrophosphatextrakten, die Petrolätherschicht mit der zuerst erhaltenen Kerosinschicht. Die nun die Na-Salze von Penta- und Tetrachlorphenol enthaltende wäßrige Lösung wird mit 1:1 verdünnter Salzsäure angesäuert, die freien Phenole werden durch fünf- bis sechsmaliges Ausschütteln mit je 10 ml Äthyläther abgetrennt. Die vereinigten Ätherextrakte wäscht man zweimal mit je 2 ml Wasser, bringt sie dann in einen 100 ml-Meßkolben, füllt mit Äther auf und bestimmt die optischen Dichten bei 255 mμ und 285 mμ gegen reinen Äther als Bezugslösung. Die Berechnung erfolgt in bekannter Art im Vergleich zu Messungen von Standardproben. In der Originalarbeit sind Berechnungsformeln für das Beckman-Spektrophotometer Modell DU angegeben. Das polymerisierte Chlorphenol verbleibt nach der Extraktion mit Pyrophosphat im Kerosin. Durch vier- bis fünfmaliges Ausschütteln mit je 10 ml 0,5%iger NaOH-Lösung läßt es sich entfernen.

[1] Analyt. Chemistry **24**, 1050 (1952). U. S. Bur. of Mines, College Park, Md.
[2] Analyt. Chemistry **23**, 1760 (1951). Calif. State Dep. Agric., Sacramento, Calif.

Die untere wäßrige Schicht wird zweimal mit Petroläther, der verworfen wird, extrahiert. Man verfährt im übrigen, wie vorhin beschrieben, bringt aber nur auf ein Endvolumen von 25 oder 50 ml und mißt bei 300 mμ. Liegt das Na-Salz des technischen Pentachlorphenols in Pulverform oder als wäßrige Lösung vor, so scheidet man zuerst die freien Phenole ab, bringt sie aus dem ätherischen Extrakt zur Trockne und verfährt dann wie angegeben. In Gegenwart von Chlor-2-phenylphenol kann die Menge des polymerisierten Chlorphenols mittels UV-Absorptionsmessung nicht bestimmt werden. Trichlorphenole sind bisher in technischem Pentachlorphenol nicht festgestellt worden. Ihr Vorhandensein würde Korrekturen notwendig machen, worüber in der Originalarbeit näher berichtet wird. H. Freytag.

Über die Analyse des wichtigen Ratten- und Mäuse-Bekämpfungsmittels *Warfarin* (3-Acetonyl-benzyl-4-oxy-cumarin) berichtet J. B. LaClair[1]. Nach K. P. Link (Univ. Wisconsin) ist die Bestimmung auf Grund des Absorptionsmaximums des Natriumsalzes oder der freien Säure bei 308 mμ möglich. Arbeitsvorschrift für techn. Warfarin: Proben mit höchstens 3 mg Wirkstoff werden durch 10minutiges Schütteln mit 50 ml Äther extrahiert. Ein Teil des Extraktes wird 10 min zentrifugiert. Man gibt 2 ml des klaren Zentrifugates zu 10 ml 1%iger Natronlauge und 10 ml Skellysolve B und schüttelt 10 min. Nach abermaligem Zentrifugieren bringt man einen Teil der wäßrigen Phase in eine 1 cm-Quarzküvette und bestimmt die optische Dichte bei 308 mμ (gegen 1%ige Natronlauge) im Beckman-Spektrophotometer DU. 1 mg Warfarin in 100 ml Lösung hat den Extinktions-Koeff. 0,459. — Aus Zubereitungen mit 0,5% Warfarin in Maisstärke wird der Stoff ähnlich, jedoch mit Äthylendichlorid extrahiert; die Verwendung von Skellysolve B fällt fort. 1 mg Warfarin in 100 ml 1%iger Natronlauge gibt hierbei die optische Dichte 0,463. — Arbeitsvorschrift für handelsübliche Köder mit etwa 0,025% Warfarin: Man wägt 6,0 g der Probe in ein 100 ml-Zentrifugenrohr, gibt 50 ml Äther hinzu, verstopft dicht und schüttelt 30 min lang. Nach anschließendem Zentrifugieren bis zur völligen Klarheit pipettiert man 2,0 ml Zentrifugat und 10,0 ml 1%iger Natriumpyrophosphatlösung in ein 15×150 mm-Proberohr mit Glasstopfen und schüttelt 2 min heftig. Dann wird bei hoher Drehzahl bis zur Klarheit der wäßrigen Schicht zentrifugiert, der Äther und jede Zwischenschicht mit einem spitzen Glasrohr abgesaugt und nach Zufügen von je 2 ml frischem Äther das Schütteln, Zentrifugieren und Absaugen zweimal wiederholt. Die wäßrige Schicht extrahiert man nun zweimal mit Petroläther, der zuvor mit 1%iger Natriumpyrophosphatlösung ausgeschüttelt worden ist. Über die abgetrennte wäßrige Schicht bläst man vor dem Einfüllen in die Quarzküvette einige Sekunden lang Luft. Zur Nullpunktseinstellung dient reine 1%ige Natriumpyrophosphatlösung, die wie vorstehend mit Äther und Petroläther extrahiert worden ist. % Warfarin = opt. Dichte $_{308} \times 0{,}09$.
W. Fischer.

Die Verunreinigung von Cerealien durch Insektenfragmente wurde bisher durch Abscheidung mittels Flotation und Auszählung der Fragmente bestimmt[2]. Eine chemische Methode zur Bestimmung der Insektenteile geben G. C. Potter und J. A. Shellenberger[3] an. Die von R. H. Hackmann, M. G. M. Pryor und A. R. Todd[4] in zahlreichen Arthropodenspezies in Mengen von durchschnittlich 1,6% nachgewiesene 3,4-Dioxyphenylessigsäure wird hierbei mit 2,6-Dichlorchinonchlorimid in einen Farbstoff übergeführt. *Arbeitsvorschrift.* 50 g-Proben werden 4—6 Std

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **35**, 372 (1952). California State Depart. of Agric., Sacramento, Calif.

[2] Methods of Analysis. Assoc. offic. agric. Chemists. 7. Aufl. Washington 1950.

[3] Cereal Chem. **29**, 223 (1952). Kansas State Coll., Manhattan, Kansas.

[4] Biochem. J. **43**, 474 (1948).

mit Äther im *Soxhlet* extrahiert. Den Ätherrückstand löst man in 20—25 ml Skellysolve F. Diese Lösung wird viermal mit je 25 ml n Schwefelsäure ausgeschüttelt und dann verworfen. Die sauren Lösungen werden wiederum dreimal mit Skellysolve F extrahiert (verwerfen) und danach mindestens dreimal mit je 15—20 ml Äther. Man pipettiert nach Bedarf 5,0—10,0 ml Wasser genau gemessen zu dem Ätherextrakt, verjagt den Äther auf dem Wasserbad und filtriert die verbleibende wäßrige Lösung durch feuchtes Filter in ein Reagensglas. Nach Zusatz von 5,0 ml Natriumboratpuffer von p_H 9,4 (19,02 g Natriumtetraborat in 1000 ml Wasser) und 5—6 Tropfen einer 1%igen wäßrigen Lösung von 2,6-Dichlorchinonchlorimid (Lösung durch Schütteln bereiten und klar absetzen lassen) wird durch ein Whatman Nr. 5-Filter filtriert und nach 20 min in einem Spektrophotometer bei 580 mμ gemessen. Gehalt an Insektenmaterial $= \frac{\text{Phenolgehalt} \times 100}{1{,}6}$.

Von phenolischen Bestandteilen des Weizens sind normalerweise kaum Störungen zu erwarten. Die Meßlösungen sollen rein blau sein. Eventuell auftretende störende Rotfärbungen pflegen bei der letzten Filtration (nötigenfalls zu wiederholen) zu verschwinden. W. Fischer.

Die Acetylbestimmung in Celluloseacetat hat der Unterausschuß für Acylanalyse in der Abteilung Cellulosechemie der USA-Kommission für Einheitsverfahren und Prüfmethoden zum Gegenstand einer Kontrolluntersuchung in neun Laboratorien gemacht[1]. Angewandt wurde die seit 1909 bekannte Methode von O. Eberstadt[2], bei der der Celluloseester mit überschüssiger Natronlauge verseift und der NaOH-Überschuß mit Säure zurücktitriert wird. Als Prüfsubstanzen dienten zwei feingemahlene Acetylcellulosepräparate mit 39% und 40,5% Acetyl. In jedem der neun Laboratorien bestimmten nach der gleichen Vorschrift je zwei Personen den Acetylgehalt beider Präparate an drei verschiedenen Tagen je zweimal. Die Ergebnisse wurden an einer Stelle gesammelt und ausgewertet. Parallelbestimmungen einer Person an einem Tage stimmten sehr gut überein (± 0,12% Acetyl), an verschiedenen Tagen ebenso wie bei verschiedenen Personen eines Laboratoriums hingegen schon weniger (± 0,23—0,30%), und gar bei beliebigen Personen, Laboratorien und Tagen schlecht (± 0,8%). Die Gründe für die beobachteten Differenzen konnten nicht restlos geklärt werden. Zum Teil ließen sich die Ursachen für größere Abweichungen in bestimmten Laboratorien auffinden, wie etwa ungenügende Verseifungsdauer oder langsame Diffusion der überschüssigen Natronlauge aus der regenerierten Cellulose bei der Rücktitration mit Säure. Auf Grund der gewonnenen Erfahrungen wird eine in Einzelheiten ergänzte Arbeitsvorschrift gegeben.

F. Neumann.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Literatur. World Health Organization. *Pharmacopoea Internationalis. Supplement 2:* Editio prima, Volumen I. XVIII, 406 Seiten. World Health Organization, Geneva 1951. Preis geb. S. Fr. 22.—.

Zunächst werden in alphabetischer Reihenfolge und mit lateinischer Benennung die einzelnen Verbindungen, Drogen usw. einer Pharmacopoe besprochen. In einem

[1] Cellulose Chemistry Committee on Standards and Methods of Testing, Analyt. Chemistry **24**, 400 (1952).

[2] Dissertation Heidelberg 1909; vgl. diese Z. **92**, 151, 386 (1933).

ausführlichen Anhang werden Reagenzien, Maßlösungen, Indicatoren, Nachweisreaktionen der Stoffe, die im ersten Teil erwähnt wurden, Schmelzpunkte usw. mitgeteilt. Anschließend folgen Methoden zur Bestimmung einzelner Stoffe unter Angabe von Grenzwerten, die in Verbindungen des Teiles I enthalten sein dürfen, ferner Methoden zur Prüfung von Seren, Vitaminen usw. Abgeschlossen wird der Anhang mit einer Tabelle über die gebräuchlichen und maximalen Dosen der einzelnen Heilmittel. Da die Zusammenstellung des Buches durch einen Stab international anerkannter Wissenschaftler erfolgte, wird es in den interessierten Kreisen besondere Beachtung finden. A. Gehring.

Bestimmungsmethoden von Phenacetin für pharmazeutische Zwecke überprüfte Adriana Casini[1]. Das *acidimetrische Verfahren* von G. Weissmann[2], das auf der Verseifung in heißer salzsaurer Lösung und Titration der entstandenen Essigsäure mit 0,1 n Natronlauge beruht, erwies sich als ganz unbrauchbar. Die erhaltenen Werte schwanken je nach Kochdauer der salzsauren Lösung (1—6 Std) zwischen 32 und 74%. (Für Aspirin gibt das Verfahren bedeutend bessere [um etwa 0,7% zu niedrige] Resultate.) — Nach Überprüfung der verschiedenen Modifikationen des *jodometrischen Verfahrens*[3] empfiehlt die Verfasserin folgende Arbeitsweise, die auf etwa ± 0,4% genaue Resultate liefert: Man behandelt 0,3 g Phenacetin im 200 ml-Meßkolben mit 6 ml Eisessig und 80 ml Wasser bei etwa 70° C bis zu vollständigen Lösung, gibt dann 50 ml 0,25 n Jodlösung und 6 ml konzentrierte Salzsäure zu, verstöpselt und schüttelt zur Abscheidung von Tetrajodphenacetin gut durch. Nach dem Abkühlen ergänzt man mit Wasser zur Marke, läßt 30 min stehen, filtriert durch einen Filtertiegel und titriert den Jodüberschuß in 50 ml des Filtrates mit 0,1 n Thiosulfatlösung. — *Das colorimetrische Verfahren* von E. F. Degner und L. T. Johnson[4], welches die Farbreaktion von E. Ritsert[5] benutzt, wird ausgeführt, indem man die Probe zwecks Hydrolyse mit konzentrierter Salzsäure erwärmt, mit Wasser verdünnt und nach dem Abkühlen mit Chromsäure oder $K_2Cr_2O_7$ versetzt. Die entstandene rubinrote Färbung, die dem Beerschen Gesetz folgt, wird bei 543 mμ im Spektrophotometer oder mit Filter vom Schwerpunkt 540—550 mμ im photoelektrischen Colorimeter gemessen. 20 μg Phenacetin lassen sich noch auf 0,5% genau bestimmen. — Da das letzte Verfahren die teure Apparatur erfordert, wird für den Gebrauch in Apotheken die jodometrische Methode empfohlen. H. Freytag.

Zur Bestimmung von Acet-4-chloranilid in Phenacetin beschreibt J. Hald[6] zwei Verfahren. Das erste beruht auf einer von M. K. Zacherl u. H. G. Krainick[7] angegebenen Methode und verläuft folgendermaßen: Die Substanz wird mit Kaliumdichromat-Schwefelsäure zerstört, wobei das organisch gebundene Chlor in Chromylchlorid übergeht. Dieses wird mit Hilfe eines Sauerstoffstroms in ein Absorptionsrohr mit NaOH und H_2O_2 geleitet und dadurch in Chromat und Chlorid übergeführt. Man bringt mit Natriumcitrat-Salpetersäure-Puffer auf p_H 1,5—2,0 (Chromat wird dabei durch H_2O_2 zu Cr^{III} reduziert) und titriert das Chlorid mit

[1] Ann. Chimica **41**, 611 (1951). Univ. Siena.

[2] Diese Z. **93**, 31 (1933).

[3] Emery, W. O.: J. Amer. chem. Soc. **38**, 144 (1916). — Scandellari, G.: Boll. chim. farmac. **86**, 196 (1947).

[4] Analyt. Chemistry **19**, 330 (1947).

[5] Pharmaz. Ztg. **33**, 383 (1885); vgl. diese Z. **27**, 667 (1888).

[6] Acta pharmac. int. (Kopenhagen) **2**, 79, 87 (1951). Medicinalco Ltd., Kopenhagen, Erik Jacobsen, M. D.

[7] Mikrochemie **11**, 61 (1932); vgl. diese Z. **97**, 124 (1934).

0,01 n Quecksilber(II)-nitratlösung unter Verwendung von Diphenylcarbazon als Indicator.

Das zweite Verfahren, bei dem das organisch gebundene Chlor mit Raney-Nickel in alkalischer Lösung reduziert wird, ist einfacher auszuführen als die obige Methode, da kein besonderer Apparat benötigt wird: Man versetzt 0,500 g Phenacetin im 100 ml-ERLENMEYER-Kolben mit 5 ml 96%igem Alkohol, 0,05 g Raney-Nickel und 10 ml 0,2 n Natronlauge, verschließt mit einem Trichter und erhitzt 10 min im siedenden Wasserbad. Nach dem Abkühlen filtriert man durch ein 7 cm-Filter in einen anderen 100 ml-Kolben. Kolben und Filter werden einmal mit 5 ml und zweimal mit je 3 ml Wasser gewaschen. Schließlich wäscht man noch den Filterrand und den Hals des Trichters mit je 1 ml Wasser. Zu dem Filtrat gibt man langsam unter Umschwenken 2,0 ml 2 n HNO_3, 2,0 ml Pufferlösung von pH 1,5 bis 2,0 (210 ml 0,25 n Natriumcitratlösung + 790 ml 0,25 n HNO_3) und 10 Tropfen 0,2%ige alkoholische Diphenylcarbazonlösung. Dann titriert man sofort mit 0,01 n Quecksilber(II)-nitratlösung aus einer 1 ml Mikrobürette bis zum ersten Auftreten einer purpurroten Farbe. In gleicher Weise wird ein Blindversuch ausgeführt. 1 ml 0,01 n Quecksilber(II)-nitratlösung = 1,696 mg Acet-4-chloranilid.

H. SPERLICH.

Die alkalimetrische Bestimmung von Antipyrin wird von F. MONFORTE u. G. STAGNO D'ALCONTRES[1] wie folgt ausgeführt: 0,05 g Antipyrin in 400 ml Wasser versetzt man mit 0,5 g Quecksilberchloramid und hält 15 min im Sieden. Darauf filtriert und wäscht man den Niederschlag. Das Filter fügt man der Waschflüssigkeit zu. Da das Filtrat noch Spuren Ammoniak enthält, neutralisiert man mit 0,01 n Salzsäure, nach völliger Abkühlung versetzt man mit 8 g Kaliumjodid, das frei von Alkali und Jodat ist. Das dadurch entstehende freie Alkali wird titriert, indem man 50 ml 0,01 n Salzsäure im Überschuß zusetzt und diesen mit 0,01 n Kalilauge gegen Phenolphthalein zurücknimmt. 1 ml 0,01 n Alkalilauge entspricht 0,05 g Antipyrin. — Bei der Reaktion des Antipyrins mit Quecksilberchloramid und Kaliumjodid entstehen folgende Produkte[2]: $C_{11}H_{12}ON_2 \cdot HgJOH$, $C_{11}H_{12}ON_2 \cdot HgJ$ und $C_{11}H_{12}ON_2 \cdot HgJ_2 \cdot H_2O$.

H. FREYTAG.

Khellin. S. D. BAILEY, P. A. GEARY und A. E. DE WALD[3] machen Angaben über die Reinigung, die Schmelzpunkte, die Kristallformen, die Ultraviolett- und Infrarotspektren und das polarographische Verhalten von *Khellin*, *Visnagin* und *Khellinin* (Khellolglucosid), den wirksamen Bestandteilen der Pflanze Ammi visnaga Lam. In reinen Lösungen von Khellin und Visnagin in Cyclohexan können die beiden Stoffe nebeneinander durch Messung der UV-Absorption bei 270 und 278 mμ bestimmt werden. Für die Untersuchung der Pflanzenextrakte ist das Verfahren jedoch wegen der vorhandenen störenden Verunreinigungen ungeeignet. — Die Infrarot-Absorptionsbanden bei 8,87 und 10,75 μ können zur Bestimmung von Khellin, die Absorptionsbanden bei 8,73, 8,98 und 10,03 μ zur Bestimmung von Visnagin in Pflanzenextrakten und pharmazeutischen Zubereitungen dienen. — Khellin, Visnagin und Khellolglucosid geben mit Tetraäthylammoniumbromid als „Leitsalz" wohldefinierte Polarogramme. Von den untersuchten Lösungsmitteln eignet sich für die polarographische Bestimmung am besten ein Gemisch gleicher Volumteile von 95%igem Alkohol und Wasser. Die Halbwellenpotentiale sind pH-abhängig. Zwischen der Stärke des Diffusionsstromes und der Konzentration der Stoffe besteht Proportionalität. Das Verfahren kann zur Bestimmung

[1] Ann. Chim. applicata **39**, 663 (1949). Univ. Messina.

[2] MONFORTE, F., u. G. STAGNO D'ALCONTRES: Ann. Chim. applicata **39**, 665 (1949).

[3] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **40**, 280 (1951). Smith, Kline and French Labor., Philadelphia, Pa.

des Gesamtgehaltes an den drei Stoffen, aber nicht zu ihrer Unterscheidung angewandt werden.

W. C. Ellenbogen, E. S. Rump, P. A. Geary und M. Burke[1] untersuchten vergleichend verschiedene Methoden zur quantitativen Bestimmung von Khellin und Visnagin allein und nebeneinander. (Khellolglucosid kann wegen seiner Unlöslichkeit leicht vorher abgetrennt werden.) Die in der Literatur beschriebenen colorimetrischen Methoden mit starker Lauge oder Säure geben schlecht reproduzierbare Werte und gestatten nicht Khellin und Visnagin zu unterscheiden. Gute Resultate liefern dagegen die Infrarot-, Ultraviolett- und polarographische Methode, für welche Einzelheiten angegeben werden. Die Reproduzierbarkeit beträgt bei den beiden letzten Methoden ± 2%. Wegen der Einfachheit der Ausführung wird die schon oben angegebene UV-Methode vorgezogen.

Über die polarographische Bestimmung von Khellin in Blutserum berichten M. M. Burke, T. L. Flanagan, R. L. Young, S. D. Bailey und A. E. Heming[2]. Khellin wird an der Tropfkathode so empfindlich reduziert[1, 3], daß der Nachweis von weniger als 10 μg/ml auf im Mittel 90% genau möglich ist. Zur Analyse werden 2 ml Serum zusammen mit 25 ml reinstem 95%igem Äthanol gemischt. Nach 15 min wird zentrifugiert und die Proteinfällung nach Dekantieren zweimal mit je 5 ml Alkohol nachgewaschen. Alle Filtrate werden vereinigt und unter bewegter Luft bei 60° C auf dem Wasserbad auf 3 ml eingeengt. Etwa noch bei Eiskühlung ausgefallenes Eiweiß wird abermals durch Zentrifugieren entfernt und mit auf 5° C gekühltem Alkohol nachgewaschen. Die klare Flüssigkeit wird im Schütteltrichter mit 80 ml Wasser versetzt und sodann dreimal 3 min mit 10, 7 und 6 ml Chloroform durch leichtes Schütteln extrahiert, wobei jeweils mindestens 20 min auf die Klärung der Flüssigkeitsschichten gewartet wird. Die Chloroformextrakte werden bei 60° C in bewegter Luft eingedampft. Der trockene Rückstand wird mit 0,60 ml destilliertem Wasser aufgenommen. Grundsätzlich wird vor jeder Analyse 1 ml einer Khellin-Stammlösung (40 μg/ml) zugesetzt, wodurch der Nachweis selbst kleinster Mengen genauer wird. Um sicher zu stellen, daß alles Khellin aus dem Rückstand gelöst wird, erwärmt man dann noch im verschlossenen Gefäß. Nach Abkühlen wird die Lösung durch einen Glasfiltertiegel gegeben und 1,0 ml dieser Lösung zusammen mit 0,25 ml 0,1 n Tetraäthylammoniumhydroxydlösung 10 min mit Stickstoff belüftet. Nach spätestens 5 min wird polarographiert (Capillarkonstante 1,731 $mg^{2/3} sec^{-1/2}$, von — 0,9 bis — 2,0 V). Die Stufenhöhe bei — 1,5 V (gegen die gesättigte Kalomelelektrode gemessen) ist der Konzentration zwischen 20 und 80 μg/ml streng linear proportional. Bei einem Gehalt von etwa 10 μg je ml beträgt der Fehler ± 5%, bei etwa nur 1 μg je ml ± 40%. K. Cruse.

Zur Bestimmung von Isonicotinsäurehydrazid gibt J. F. Alicino[4] zwei titrimetrische Verfahren an. 1. Acidimetrische Methode[5]: 3—5 mg der Probe werden in 5 ml Eisessig gelöst und mit 0,01 n Perchlorsäure in Eisessig unter Verwendung von Kristallviolett als Indicator oder potentiometrisch titriert. Im letzten Fall entsteht besonders bei Zugabe von Dioxan ein scharfer Knick in der Titrationskurve. Blindproben mit den Reagenzien sind stets durchzuführen. 1 mg Isonicotinsäurehydrazid = 1,46 ml 0,01 n Perchlorsäure. 2. Jodometrische Methode: 2—4 mg Probe werden in 10—20 ml Wasser gelöst und mit einem Überschuß an 0,01 n

[1] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **40**, 287 (1951).

[2] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **41**, 379 (1952).

[3] Bailey, S. D., u. Mitarb., J. Amer. pharm. Assoc., sci. Edit. **40**, 280 (1951).

[4] J. Amer. Pharmac. Assoc., sci. Ed. **41**, 401 (1952). Squibb Inst. Med. Res., New-Brunswyk, N. J. (U.S.A.).

[5] Vgl. u. a. C. W. Pifer und E. G. Wollish, Analyt. Chemistry **24**, 300 (1952); vgl. diese Z. **138**, 55 (1953).

Jodlösung versetzt. Dann gibt man schnell 5 ml 0,2 n Natronlauge hinzu und läßt 3—5 min verschlossen stehen. Nach dem Ansäuern mit 5 ml 0,5 n H_2SO_4 titriert man das überschüssige Jod mit 0,01 n Natriumthiosulfatlösung (Stärke als Indicator) zurück. 1 mg Isonicotinsäurehydrazid = 2,92 ml 0,01 n Jodlösung. H. Sperlich.

Die wachstumshemmende Wirkung des Isonicotinsäurehydrazids gegenüber schnell wachsenden saprophytären Mycobakterien kann nach R. Böxicke[1] durch Zusatz von Lactoflavin erheblich gesteigert werden kann. Durch diesen Synergismus wird die quantitative Bestimmung mit Hilfe des Lochtestes in Agarlösungen wesentlich verbessert. Die Zusammensetzung der Grundnährsubstanz wird angegeben und gezeigt, wie sich die bakterienfreie Ära durch Zusatz von 50 μg Lactoflavin je ml und bei 2,5—50 μg INH auswerten läßt. Als Teststamm werden Mycobakterien phlei 169 empfohlen. K. Hinsberg.

Für die Bestimmung der Digitalisglucoside Gitoxigenin, Gitoxin und Purpureaglucosid B zieht K. B. Jensen[2] die Anwendung der relativ spezifischen *Fluorescenzreaktionen* den üblichen biologischen Testmethoden vor. Das Maximum der Lichtabsorption der intensiv bläulichgrünen Fluorescenz wurde bei 350 mμ gefunden, nahe bei dem von R. Tschesche[3] für Dianhydrogitoxigenin in Chloroform ermittelten Maximum 340 mμ. Zur Aufstellung der Eichkurve dient Gitoxigenin (Sandoz) als Standard, von dem Lösungen mit 1—10 μg Gehalt auf dem Wasserbad eingedampft werden. Nach dem Abkühlen auf 20° C gibt man 10 ml eines Reagensgemisches von gleichen Raumteilen Salzsäure (D 1,19) und Glycerin zu, schüttelt um, läßt 20 min stehen und fluorimetriert unter Verwendung von Corningfilter UV 1 (5874) (Durchlässigkeitsmaximum 365 mμ) und als Komplementärfilter für das Fluorescenzlicht Corning 3389—4308 (Durchlässigkeitsmaximum 440 mμ). (Die Messungen wurden mit dem Coleman-Photozellen-Spektrophotometer Mod. 14 durchgeführt, als Lichtquelle diente der Coleman 14030 Ultraviolett-Illuminator.) Die Fluorescenzkurve ist für Konzentrationen zwischen 1 und 10 μg/10 ml Gitoxigenin oder äquimolekulare Mengen der beiden anderen Stoffe der B-Serie eine Gerade. Die Fehlergrenzen betragen 5%, bezogen auf die zu bestimmende Gitoxigenin-Menge. Die Substanzen der „A-Serie": Digitoxigenin, Digitoxin und Purpureaglucosid A geben keine Fluorescenzen.

Liegen Gitoxigenin, Gitoxin und Purpureaglucosid B nebeneinander vor, so müssen sie vor der fluorimetrischen Untersuchung getrennt werden. Dazu empfiehlt K. B. Jensen[4] die eindimensionale *Papierchromatographie* mit absteigender Technik unter Verwendung von Chloroform-Wasser-Methanolmischungen (10:10:2) als Lösungsmittel. Die Entwicklung geschieht nach dem Trocknen an der Luft durch Besprühen mit Trichloressigsäure und 2 min langes Erhitzen auf 100° C. Die Lage der blau fluorescierenden Flecken wird unter der Analysen-Quarzlampe festgestellt. Hierauf schneidet man die Flecken aus, löst die Substanzen mit Salzsäure-Glyceringemisch (1:1) aus dem Papier heraus und verfährt zur fluorimetrischen Bestimmung wie oben angegeben. Folgende R_f-Werte wurden bei 17° C für Mengen von 5—20 μg erhalten: Purpureaglucosid B, R_f = 0; Gitoxin R_f = 0,54—0,60; Gitoxigenin R_f = 0,83—0,81. Bei 22° C wandern Gitoxin und Gitoxigenin miteinander an der Lösungsmittelfront. Wenn Gitoxin in erheblichem Überschuß vorliegt, muß die Trennung in 2 Schritten durchgeführt werden, und zwar indem man bei 17° C Gitoxin allein, bei 22° C die Summe Gitoxigenin + Gitoxin bestimmt. Ähnlich verfährt man in Proben mit einem großen Überschuß an Gitoxigenin. J. Eisenbrand.

[1] Arch. exper. Path. u. Pharmakol. **216**, 490 (1952). Tuberkulose-Forschungsinst. Borstel.

[2] Acta pharmacol. toxicol. (Kopenhagen) **8**, 101 (1952). Univ. Oslo.

[3] Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1554 (1937).

[4] Acta pharmacol. toxicol. (Kopenhagen) **8**, 110 (1952).

Einen systematischen Analysengang zur Identifizierung der gebräuchlichsten Barbitale gibt C. J. DE WOLFF[1] an. Die Barbitale werden in 3 Hauptgruppen eingeteilt, je nachdem, ob sie Brom, Schwefel oder keines dieser Elemente enthalten. Innerhalb dieser Gruppen erfolgt dann die Identifizierung auf Grund folgender Reaktionen: 1. Erhitzen der gesättigten Lösung der Barbitale in 0,1 n Natronlauge führt zur Bildung unlöslicher Acetylharnstoffderivate von charakteristischer Kristallform. Zugleich ermöglicht die unterschiedliche Zersetzungsgeschwindigkeit der Barbitale ihre Differenzierung. 2. Barbitale mit ungesättigten Molekülgruppen entfärben Permanganatlösung mit verschiedener Geschwindigkeit, je nach der Zahl dieser Gruppen. 3. Bei der Oxydation von Barbitalen, die eine Phenylgruppe enthalten, entsteht Benzoesäure. 4. Beim Erhitzen mit konzentriertem Alkali liefern Barbitale, die eine an Stickstoff gebundene Methylgruppe enthalten, Methylamin, das mit Tetrachlorchinon nachgewiesen werden kann[2]. Die Reaktionen werden im Mikromaßstab ausgeführt, so daß zur Identifizierung eines Barbitals wenige Milligramme davon genügen. Bezüglich der Einzelheiten des Analysengangs sei auf das Original verwiesen. H. SPERLICH.

Für die acidimetrische Bestimmung einiger Sulfonamide *(Sulfadiazin, Sulfamerazin, Sulfamezathin, Sulfathiazol, Succinylsulfathiazol, Phthalylsulfathiazol, Sulfacetamid)* geben C. G. VAN ARKEL u. A. WUITE[3] folgende Arbeitsvorschrift an: 250 mg des Sulfonamids werden in 10 ml neutralisiertem Aceton gelöst oder suspendiert. Dann gibt man 10 Tropfen Phenolphthaleinlösung oder Mischindicator (3 ml 1%ige Phenolphthalein- + 1 ml 0,01%ige Thymolblaulösung in 70 Vol%igem Alkohol) hinzu und titriert mit 0,1 n NaOH-Lösung auf einen deutlich roten Farbton. 1 ml 0,1 n NaOH-Lösung = 0,1 Milliäquivalent Sulfonamid bzw. 0,05 Milliäquivalente Succinyl- oder Phthalylsulfathiazol. — Der Umschlag der Indicatoren in Acetonlösung liegt bei p_H 10. Vorteilhaft ist die Verwendung des Mischindicators, da die gelbe Farbe während der Titration allmählich verschwindet und so das Herannahen des Endpunkts anzeigt. H. SPERLICH.

---

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Über die Bestimmung des Fluorgehaltes gesunder und kranker Rinderzähne und Kieferknochen machen H. BALLCZO und O. KAUFMANN[4] genaue Angaben. Das zu untersuchende Material wird nach sorgfältiger Reinigung mit einer Diamantscheibe zerteilt, scharf geglüht und dann analysenfein verrieben. Die Fluorbestimmung in der so vorbereiteten Probe erfolgt nach dem früher beschriebenen Verfahren[5]. A. KURTENACKER.

Bei der Bestimmung des eiweißgebundenen Jods im Serum nach der Methode von A. L. CHANEY[6] werden von J. J. MORAN[7] die Bedingungen untersucht, die auf

---

[1] Acta pharmac. int. (Kopenhagen) **2**, 107 (1951). Univ. Utrecht (Niederlande).

[2] TSALAPATANI, L.: vgl. diese Z. **50**, 768 (1911).

[3] Acta pharmac. int. (Kopenhagen) **2**, 37 (1951). Univ. Amsterdam.

[4] Mikrochemie verein. Mikrochim. Acta (Wien) **39**, 13 (1952). Univ. Wien.

[5] H. BALLCZO und O. KAUFMANN, Mikrochemie verein. Mikrochim. Acta (Wien) **38**, 237 (1951); vgl. diese Z. **136**, 213 (1952).

[6] Ind. Engng. Chem. anal. Edit. **12**, 179 (1940); vgl. diese Z. **133**, 398 (1951); **135**, 458 (1952); **137**, 72 (1952).

[7] Analyt. Chemistry **24**, 378 (1952). Santa Barbara Cottage Hosp., Res. Inst., Santa Barbara, Calif.

das Ergebnis einen Einfluß ausüben. Nachdem das Eiweiß durch Wolframsäure ausgefällt und ausgewaschen ist, wird der Niederschlag in Gegenwart von Chromsäure verascht und das gebildete Jodat in Gegenwart von phosphoriger Säure und Wasserstoffperoxyd in Form von elementarem Jod abdestilliert. In der Vorlage wird die Jodmenge aus der katalytischen Beschleunigung der Reaktion zwischen arseniger Säure und Cer(IV)-sulfat colorimetrisch gemessen. Die Art der Eiweißfällung ist ohne große Bedeutung. Bei der Veraschung treten aber bei längerem Erhitzen Jodverluste auf. Die Menge der phosphorigen Säure in An- oder Abwesenheit von H_2O_2, ferner die Geschwindigkeit und die Dauer der Destillation haben einen Einfluß auf die Genauigkeit der Ergebnisse. Die Phosphorigsäurelösung soll möglichst rasch in den Kolben eingeblasen werden. Die Entfärbung der Cer(IV)-sulfatlösung folgt nicht dem Beerschen Gesetz. In Anwesenheit eines Überschusses an arseniger Säure ist die Entfärbungsreaktion eine Pseudoreaktion 1. Ordnung. In den Grenzen 0,01—0,15 μg ist der Einfluß der Jodidkonzentration 1. Ordnung. Die Katalysereaktion kann bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Im Original sind ausführliche Kurven und Tabellen enthalten. Das Nomogramm von W. T. Salter und E. A. McKay[1] führt zu Irrtümern. K. Hinsberg.

Für die Jodbestimmung in den Schilddrüsen von Küken geben C. J. Walaszek-Piotrowski und F. C. Koch[2] eine Vorschrift, die sich an das von Fellenbergsche Verfahren anlehnt, aber für sehr kleine Substanzmengen ausgearbeitet wurde. Die den Küken entnommenen Drüsen werden auf einer Torsionswaage gewogen und im Nickeltiegel mit 0,3 ml 90%iger Kalilauge bei 105° C getrocknet, dann 20 min bei 400—500° C verascht und aus dem Tiegel mit 25—35 ml redestilliertem Wasser in einen Erlenmeyer-Kolben übergeführt. Jede Flasche wird dann mit 3 Glasperlen, 2,3 ml 5%iger Schwefelsäure und 1 Tröpfchen Methylorangelösung versetzt und schließlich mit frisch bereiteter verdünnter Schwefelsäure bis zur orangeroten Farbe angesäuert. Unter Schütteln leitet man auf die Oberfläche Bromdampf, bis die Lösung gelb ist und verkocht den Überschuß an Brom durch Erhitzen auf einer Heizplatte. Wenn nötig, wird die Lösung durch Eindampfen konzentriert, wobei auf Spritzverlust zu achten ist. Danach füllt man auf ein bekanntes Volumen auf, entnimmt einen aliquoten Teil mit 1—6 μg Jod, säuert mit 0,3 ml 5%iger Schwefelsäure an, gibt Wasser auf 9,5 ml zu und mischt dann mit 0,5 ml 10%iger Stärke-Kaliumjodidlösung. Nach 20 min wird colorimetriert (Evelyncolorimeter, Filter 620). Die Farbe ist 1 Std beständig. Eichkurve mit reinem Kaliumjodat. Bei Zusatzversuchen beträgt die Ausbeute 90—100%, in den Schilddrüsen von Leghornküken werden 0,8—3,0 μg Jod mg Drüse gefunden, beim Meerschweinchen 0,5—1,5 μg, bei Ratten 0,5—1,2 μg, nach Hypophysektomie 0,8—1,8 μg.
K. Hinsberg.

Zur Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren im Blut verwendet R. Scarisbrick[3] folgende Anordnung. 1 ml flüssiges Paraffin, welches 2% sekundären Octyl-Alkohol enthält, wird in die innere Kammer eines Markham-Apparates gefüllt, weiter gibt man 1 ml Blut, 0,5 ml 10%ige Kaliumoxalatlösung und 0,5 ml 5%ige Oxalsäurelösung dazu und destilliert mit Wasserdampf, bis 40 ml in der Vorlage vorhanden sind. Ein zweites Destillat dient als Leerwert. Zu dem Destillat gibt man 1 ml 0,01%ige Bromthymolblaulösung und titriert mit 0,01 n NaOH-Lösung bis p_H 7. Die Methode soll besser sein als die von J. F. McClendon[4]. K. Hinsberg.

---

[1] Endocrinology **35**, 380 (1944).

[2] J. biol. Chemistry **194**, 427 (1952). Biochem. Res. Dept., Res. Division, Armour a. Comp., Chicago (Ill.).

[3] Biochem. J. **50** (Proc.), XXXIV (1952). Univ. Cambridge.

[4] J. biol. Chemistry **154**, 357 (1944).

Eine mikrocolorimetrische Bestimmung von Harnstoff entwickelte M. Murayama[1] aus der von R. M. Archibald[2] empfohlenen Methode mit α-iso-Nitrosopropiophenon ($C_6H_5 \cdot CO \cdot CNOH \cdot CH_3$) als Reagens, mit dem beim Erwärmen in stark saurer Lösung eine gefärbte Verbindung entsteht.

Aus der Probe wird zunächst Protein ausgefällt. Dazu fügt man 0,1 ml Blut oder Harn in einem 12 ml-Zentrifugierröhrchen zu 2,0 ml verdünnter saurer Cadmiumsulfatlösung [durch Auffüllen von 100 ml Stammlösung (13,9 g 3 $CdSO_4 \cdot 8\ H_2O$ oder 10,59 g $CdSO_4$ mit 63,5 ml 1,0 n Schwefelsäure in 1 l Wasser) auf 250 ml erhalten]. Nach 1 min versetzt man mit 2,0 ml 0,055 n NaOH-Lösung, vermischt und zentrifugiert 5 min lang mit 2500 U/min. 1 ml Zentrifugat wird in passenden Küvetten (Coleman) mit 2,0 ml Wasser, 0,5 ml einer 4%igen α-iso-Nitrosopropiophenonlösung in 95 Vol%igem Äthanol und schließlich mit 4,0 ml eines Gemisches von 1 Vol.-T. konz. Schwefelsäure, 3 Vol.-T. sirupöser Phosphorsäure und 1 Vol.-T. Wasser versetzt. Sodann erhitzt man die Küvetten genau 20 min lang bei einem Druck von 20 pounds (oder 30 min bei 15 pounds) im vorerhitzten Autoklaven. Man beseitigt hierauf rasch den Überdruck und bringt die Küvetten gleich nach Erreichen des Atmosphärendrucks für 5 min in ein Kaltwasserbad (10—15° C). Der Blindversuch wird mit 1 ml Wasser statt Zentrifugat durchgeführt. Man photometriert bei 545 mμ gegen die Blindlösung und entnimmt den Harnstoffgehalt einer mit Harnstofflösungen von bekanntem Gehalt hergestellter Eichkurve. Die Bestimmung ist im Konzentrationsbereich von 8—160 mg Harnstoff-N/ml möglich.

H. Freytag.

Zur Bestimmung von Alkohol in biologischen Flüssigkeiten empfiehlt H. W. Smith[3] in den kleinen Glastrog des Widmark-Kölbchens ein Stück feines Filtrierpapier einzusetzen, in welchem die Analysenlösung hochgesaugt wird und eine große Oberfläche bekommt. Zur Oxydation dient eine Lösung von 0,9 g $K_2Cr_2O_7$ in 200 ml redest. Wasser und 400 ml konz. Schwefelsäure, die vor dem Versuch 1 Std auf 80° C erhitzt wird. Bei der Analyse bleibt der Ansatz bei 60 ± 2° C 90 min für 0,5 ml Probe oder 150 min für 1 ml Probe stehen. Das nicht verbrauchte Dichromat wird entweder mit eingestellter schwefelsaurer Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung (o-Phenanthrolin als Indicator) titriert oder nach Zusatz von Wasser und Diphenylcarbazid (1%ig in Alkohol) durch Extinktionsmessung bei 540 mμ bestimmt. Die Ausbeuten sollen quantitativ sein. Aceton reagiert nicht mit, dagegen stört Äther: bei Verdacht auf Methylalkohol muß eine andere Methode verwendet werden. Bei diabetischen Hunden und acidotischen Diabetikern finden die Autoren 10—15 mg% „scheinbaren" Alkoholgehalt, den sie als wahren Alkoholgehalt ansprechen. Bei therapeutischer Verwendung von Paraldehyd oder Urotropin ergeben sich 5 bzw. 16 mg% scheinbarer Alkoholgehalt.

K. Hinsberg.

Zur colorimetrischen Glucosebestimmung im Blut enteiweißen F. Rappaport u. F. Eichhorn[4] 0,1 ml Blut mit 5 ml Na-Wolframat (5,3 g Na_2WO_4 2 g Na_2HPO_4 in H_2O gelöst, mit 62 ml n H_2SO_4 oder 8,5 g $KHSO_4$ versetzt und auf 1 l aufgefüllt). Vom Zentrifugat werden 2 ml mit 2 ml $K_3[Fe(CN)_6]$-Lösung 10 min gekocht, der unverbrauchte $[Fe(CN)_6]^{3-}$-Rest wird durch Extinktionsmessung bei 420 mμ gegen Leerwert bestimmt. — Zusammensetzung der Hexacyanoferrat(III)-Lösung: 10 ml einer Lösung, die 3,5 g $K_3Fe(CN)_6$ in 200 ml enthält, werden mit 20 ml 13,4%iger Na_2CO_3-Lösung auf 250 ml aufgefüllt.

K. Hinsberg.

---

[1] J. Lab. clin. Med. **39**, 795 (1952). Harper Hospital, Detroit, Mich.

[2] J. biol. Chemistry **157**, 507 (1945).

[3] J. Labor. clin. Med. **38**, 762 (1951). Univ. of Toronto (Canada).

[4] Amer. J. clin. Pathol. **20**, 295 (1950). Beilinson Hosp., Petah Tikva, Israel.

Eine schnelle titrimetrische Methode zur Bestimmung des Blutzuckers wird von F. Rappaport und E. Eichhorn[1] angegeben. Man fällt das Eiweiß mit einer wäßrigen Lösung, die im Liter 5,3 g Natriumwolframat, 2 g Natriumcitrat, 16 g Natriumsulfat und 62,0 ml n Schwefelsäure enthält. Das Filtrat wird mit $K_3Fe(CN)_6$ nach Hagedorn-Jensen oxydiert, dann aber wird das unverbrauchte Cyanoferrat(III) mit einer Lösung von indigosulfosaurem Natrium zurücktitriert. Der Indigo wird zu Isatin oxydiert. Das Titrationsende ist erreicht, wenn die Blaufärbung bestehen bleibt. K. Hinsberg.

Synthetische Polyglucose im Blut und Urin bestimmen D. D. van Slyke, F. M. Sinex und J. MacMullen[2] entweder photometrisch mit Anthron (A) oder maßanalytisch durch Oxydation mit Eisen(III)-cyanid vor und nach Säurehydrolyse (B). A. Jede Glucosegruppe in der Polyglucose ruft eine ebenso starke Färbung mit Anthron hervor wie ein Molekül Traubenzucker, weshalb man eine Eichkurve mit Traubenzucker statt mit der schwer trockenbaren Polyglucose herstellen kann. Dabei entspricht 1,111 mg Traubenzucker 1,000 mg Polyglucose. Da von der Geschwindigkeit der Farbentwicklung die schließlich erreichte Farbintensität abhängt, sind zur Erzielung reproduzierbarer Ergebnisse die Bedingungen beim Vermischen der Kohlenhydratlösung mit der Anthron-Schwefelsäurelösung genau einzuhalten. *Urin* verdünnt man soweit mit Wasser, daß 5 ml etwa 0,1 mg Polyglucose enthalten. 5 ml verdünnten Urin vermischt man mit 10 ml einer Lösung von 1 g Anthron in 500 ml 95%iger Schwefelsäure und mißt nach 15 min die Absorption bei 630 mμ. Der Vorteil der Anthronmethode (die nur anwendbar ist, wenn keine Glykosurie vorliegt) besteht in diesem Falle darin, daß die reduzierenden Nichtzuckerstoffe im Urin ohne Einfluß auf die Farbbildung sind. — B. Zur Untersuchung von *Blut* oder *Plasma* eignet sich besser die maßanalytische Methode mit Kaliumhexacyanoferrat(III). Synthetische Polyglucose läßt sich allerdings im Gegensatz zum körpereigenen Dextran durch Zusatz von Alkohol bis zu einer Konzentration von 60% nicht quantitativ ausfällen, weshalb man auf ihre vorherige Abtrennung verzichtet und ihren Gehalt aus dem Zuwachs des Reduktionsvermögens durch Säurehydrolyse ermittelt. Zur Enteiweißung läßt man 1 ml Blut oder Plasma unter Rühren in 9 ml einer Mischung von 1 ml 10%iger Natriumwolframatlösung und 8 ml 0,0833 n Schwefelsäure eintropfen. Vom Filtrat verwendet man zu einer Bestimmung einen höchstens 0,5 mg Polyglucose enthaltenden Teil, verdünnt ihn in einem Reagensglas mit Wasser auf 3 ml, versetzt mit 3 ml 2 n Salzsäure, hydrolysiert 2 Std im siedenden Wasserbad, kühlt ab und fügt 3 ml Wasser und zur Neutralisation 6 ml n Natronlauge hinzu. Einen anderen, gleich großen Filtratanteil verdünnt man ohne Säurehydrolyse sofort auf 15 ml. Jeden Ansatz versetzt man mit 2 ml alkalischer Eisen(III)-cyanidlösung (5 g Kaliumhexacyanoferrat(III) + 10,6 g entwässerte Soda im Liter), erhitzt 15 min im siedenden Wasserbad, kühlt ab, säuert mit 1 ml 18 n Schwefelsäure an und titriert das entstandene Eisen(II)-cyanid mit 0,002754 n-Cer(IV)-sulfatlösung (1 ml entspricht 0,1 mg Glucose), wobei man als Indicator Ferroin (Lösung von o-Phenanthrolin + Ferrosulfat) benutzt. Bezeichnet man den Cer(IV)-sulfatverbrauch in ml bei der hydrolysierten bzw. nichthydrolysierten Probe mit H bzw. U, die angewandten ml enteiweißtes Filtrat mit V und den an reinen Präparaten von Polyglucose unter Analysenbedingungen ermittelten Prozentsatz vom theoretischen Zuwachs des Reduktionsvermögens durch die Hydrolyse mit f (bei handelsüblichen Infusionspräparaten f = 88,6%), dann errechnet sich der Polyglucosegehalt des Blutes oder Plasmas in mg/ml zu $\frac{H-U}{V} \cdot \frac{90}{f}$.

F. Neumann.

[1] Amer. J. clin. Pathol. **20**, 834 (1950). Beilinson Hosp., Petah Tikva, Israel.

[2] Proc. Soc. exp. Biol. Med. **79**, 163 (1952). Brookhaven Nat. Lab., Upton, N.Y. (USA).

Bei der Bestimmung von Glucosamin in Gegenwart von Eiweiß nach L. A. Elson und W. T. I. Morgan[1] finden R. G. S. Johns und J. R. Marrack[2], daß in Gegenwart von viel γ-Globulin die Werte 10% zu hoch ausfallen. A. Bendich, E. A. Kabat und A. E. Bezer[3] bringen zwar bei ihren Untersuchungen über die Fällung von Polysacchariden durch Antisera eine Korrektur für den scheinbaren Glucosamingehalt des Eiweißes und die Löslichkeit des Niederschlages an, die Autoren finden aber, daß weitere Fehlerquellen vorhanden sind, die noch unbekannt sind, da man bei Zusatzversuchen mehr als 100% wiederfindet. K. Hinsberg.

Zur photometrischen Mikrobestimmung der γ-Globuline des Menschen wird von A. Saifer und M. C. Zymaris[4] eine quantitative Methode entwickelt, indem nach der Ausfällung des γ-Globulins die Farbentwicklung mit Ninhydrin gemessen wird. Als Standardlösung wird die Fraktion II nach Cohn verwendet, die zu 99% aus γ-Globulinen besteht. Man mißt hiervon 4 Proben von 0,00—1,00 ml ab, füllt mit physiologischer Kochsalzlösung auf 1,00 ml auf, gibt dazu 0,5 ml 0,4 m Phosphatpuffer (p_H 7), dann 0,75 ml Hayemscher Lösung und 0,75 ml Cephalin-Cholesterin-Emulsion. Man mischt durch Umkehren, läßt 45 min bei 37° C stehen und zentrifugiert dann. Der Niederschlag wird unter Schütteln mit 2 ml Äther gewaschen und wieder zentrifugiert. Man saugt dann den Äther ab und vertreibt die letzten Spuren im Wasserbad bei 37° C. Der Niederschlag wird in 1 ml NaCl-Lösung und 0,2 ml 0,1 n NaOH-Lösung unter Schütteln gelöst, mit 0,5 ml Ninhydrinreagens versetzt, genau 30 min im Wasserbad gekocht, abgekühlt, durch Zusatz von 1,5 ml Propanol-Wasser (1:1) gelöst, zentrifugiert und die klare Lösung bei 570 mμ mit dem Beckman-Spektrophotometer gemessen. Das Ninhydrin wird hergestellt, indem man in 50 ml 0,2 m Citratpuffer (p_H 5) 68 mg Zinnchlorür löst, dann 2 g umkristallisiertes Ninhydrin zugibt und mit 50 ml gereinigtem Äthylenglykolmonomethyläther auffüllt. Das Beersche Gesetz ist genau erfüllt, wenn man die Zusätze an Phosphatpuffer und den anderen Lösungen genau einhält, da diese Mengen optimale Bedingungen darstellen. Man kann 100—1000 μg Eiweiß bestimmen. Auch in anderen Eiweißfraktionen läßt sich der γ-Globulingehalt auf diese Weise ermitteln. Es stören nur Fraktionen, die reich an Fibrinogen, β-Globulinen oder β-Lipoproteinen sind. Ausführliche Tabellen, die einen Vergleich mit elektrophoretisch gefundenen Werten ergeben, sind im Original enthalten.

K. Hinsberg.

Für die γ-Globulinbestimmung im menschlichen Serum mit der vorstehend genannten Mikromethode (im Vergleich mit der Elektrophorese) geben A. Saifer, M. C. Zymaris und H. Berger[5] folgende Anweisung: Zu 7,5 ml 20%iger Natriumsulfitlösung gibt man 0,5 ml klares Serum, löst 20 min bei Raumtemperatur, überschichtet dann mit 5 ml wasserfreiem Äther, schüttelt heftig und zentrifugiert dann 10 min. Das γ-Globulin setzt sich in einer feinen Scheibe ab, durch eine Capillarpipette wird die wäßrige Lösung, ohne den Eiweißniederschlag zu berühren, abgesaugt. Der Niederschlag wird in 3 ml Wasser suspendiert, die Lösung quantitativ in Cellophanschläuche aufgefüllt und 12 Std in fließendem Wasser dialysiert. Danach pipettiert man in einen 25 ml-Meßkolben unter Zusatz von 2 ml 11%iger NaCl-Lösung und füllt zur Marke auf. Man entnimmt $3\times0{,}5$ und $3\times1{,}0$ ml, füllt

[1] Biochemic. J. **27**, 1824 (1933).

[2] Biochemic. J. **50** (Proc.) XVII (1952). London Hospital Medical College, London.

[3] J. ges. exp. Med. **83**, 485 (1946).

[4] J. clin. Invest. **31**, 1 (1952). Jewish Sanatorium and Hospital for Chronic Diseases, Brooklyn, N. Y.

[5] J. clin. Invest. **31**, 12 (1952). Jewish Sanatorium and Hospital for Chronic Diseases, Brooklyn, N. Y.

in jedem Falle auf 1 ml Kochsalzlösung auf und behandelt in derselben Weise eine Serumverdünnung 1:50, die als Vergleichswert benutzt wird. Als Standardwert verwendet man die γ-Globulinlösung. Die colorimetrische Bestimmung erfolgt wie vorstehend beschrieben. Es werden 50 normale und pathologische Werte untersucht, unter Vergleich der Elektrophorese nach Tiselius. Die Übereinstimmung ist sehr gut, doch wenn man die Reaktion direkt im Vollserum ansetzt, sind die Werte 50% höher. Es werden hierbei hauptsächlich β-Globuline und β-Lipoproteine mit erfaßt. Das Verhältnis Gesamteiweiß zu Globulin ist für normale Seren 1,55 $\pm$ 0,12, schwankt aber erheblich unter pathologischen Bedingungen. Es wird aber durch Veränderungen des α-Globulins nicht beeinflußt. Es ist wesentlich erhöht bei einer Vermehrung der β-Lipoproteine und besonders der γ-Globuline, d. h. bei einer Lipoidnephrose. Der Quotient nimmt ab beim multiplen Myelom und Lebererkrankungen, entsprechend der γ-Globulinzunahme. Die Vorteile der Methode werden besonders hervorgerufen. Der Fehler wird mit $\pm$ 5% angegeben bei Verwendung von 0,01—0,02 ml Serum. K. Hinsberg.

Für die Mikrobestimmung von Cholesterin in Blutserum empfehlen A. E. Sobel, J. Goodman und M. Blau[1] eine vereinfachte Ausführung der schon früher[2] veröffentlichten Fällungsmethode als Pyridincholesterylsulfat. Mit Pyridin und Chlorsulfonsäure als Fällungsreagenzien werden auch sehr kleine Mengen Cholesterin aus Tetrachlorkohlenstofflösung quantitativ abgeschieden. Die Mengenbestimmung des mit Petroläther gewaschenen Niederschlages erfolgt colorimetrisch mit der Liebermann-Burchard-Reaktion. — *Ausführung.* Man versetzt 0,1 ml Serum mit 0,1 ml Alkohol und extrahiert die Lipoide mit zwei 2 ml-Portionen Petroläther. Der Extrakt wird zur Trockne verdampft und der Rückstand in 0,5 ml Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen. Man fällt nun mit 0,1 ml Pyridin und 0,25 ml einer gesättigten Lösung von Chlorsulfonsäure in Tetrachlorkohlenstoff. Man muß gut schütteln, damit der Niederschlag nicht klumpt. Nach dem Zentrifugieren wäscht man 2mal mit Petroläther, trocknet bei 60° C im Stickstoffstrom, löst dann in 1 ml Essigsäure und setzt eine Mischung von konz. Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid (1:25) zu. Nach 35 min mißt man die Absorption bei 625 mμ mit dem Spektrophotometer. — Zur Bestimmung von Gesamtcholesterin wurden 0,05—0,1 ml Blutserum mit 2,5 ml 0,5 n alkoholischer Kalilauge 1 Std bei 45° C verseift. Die Lösung wird mit 1,5 ml Wasser und 2 ml Petroläther geschüttelt. 1 ml des Petrolätherextraktes wird verdampft und wie oben beschrieben behandelt. K. Hinsberg.

17-Ketosteroide. E. R. Cook[3] beschreibt eine klinisch brauchbare Methode zur *Bestimmung der 17-Ketosteroide im Harn* mit gleichzeitiger Fraktionierung in Keto- und Nicht-Ketosteroide und Aufspaltung der ersteren in α- und β-Steroide. Die Reagenzien müssen vorgereinigt werden. Eisessig wird mit 2 g Chromsäure 1 Std am Rückfluß gekocht und dann fraktioniert destilliert. Dinitrobenzol wird nach der Vorschrift von N. H. Callow, R. K. Callow und C. W. Emmens[4] gereinigt und in reinstem Alkohol zu 2%iger Lösung gelöst. Der Alkohol wird mit Calciumoxyd 1 Std am Rückfluß gekocht, destilliert, dann mit 10 g Semicarbazid je Liter 1 Std gekocht und wieder destilliert. 2,5 n alkoholische KOH-Lösung wird hergestellt, indem man KOH-Plätzchen in reinem Alkohol löst, vom Carbonat abfiltriert und mit 0,25 n Salzsäure titriert. Girards Reagens ist im Exsiccator über

[1] Analyt. Chemistry **23**, 516 (1951). Jewish Hosp. and Polytechnic. Inst., Brooklyn.

[2] A. E. Sobel, I. J. Drekter und S. Natelson, J. biol. Chemistry **115**, 381 (1936).

[3] Analyst (London) **77**, 34 (1952). Bristol Mental Hosp., Barrow Gurney, Bristol.

[4] Biochemic. J. **32**, 1312 (1938).

Silicagel aufzubewahren. — 250 ml Urin säuert man mit 25 ml 40%iger H_2SO_4 (v/v) an, nach Zusatz von 50 ml Benzol wird 3 min gekocht, schnell abgekühlt, das Benzol abgetrennt und die Extraktion unter Kochen am Rückfluß noch zweimal mit 50 und 40 ml Benzol wiederholt. Die vereinigten Extrakte werden einmal mit 30 ml Wasser, viermal mit 30 ml 2 n Natronlauge und dreimal mit je 30 ml Wasser gewaschen. Das Volumen füllt man mit Benzol auf 150 ml auf und verdampft 2 Portionen von 5 ml zur Trockne. Die letzten Spuren von Benzol werden im Vakuum entfernt und die 17-Ketosteroide nach W. ZIMMERMANN[1] wie folgt bestimmt: (Es ist dabei wichtig, auf den Wassergehalt zu achten, da die Farbentwicklung auch durch verhältnismäßig geringen Wassergehalt sehr gehemmt wird.) Der Rückstand wird in 0,2 ml reinem Alkohol gelöst, 0,2 ml Dinitrobenzollösung werden zugesetzt, desgleichen 0,2 ml alkoholische KOH-Lösung. Die Ansätze einschließlich der Leerwerte bleiben 1 Std bei 25° C im Dunkeln stehen, werden dann mit Alkohol auf 10 ml aufgefüllt und bei 520 mμ photometriert. Von dem restlichen Extrakt werden 135 ml auf 2—3 ml eingedampft, dann vorsichtig zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird in 9 ml reinstem Benzol durch Erwärmen gelöst. Hiervon entnimmt man einen aliquoten Teil, der 1,8 mg rohen 17-Ketosteroiden entspricht, verdampft wieder zur Trockne, setzt dann 0,1 ml Eisessig und 5 mg GIRARDS Reagens zu, erhitzt leicht verschlossen 4 min im Wasserbad, versetzt dann mit 4 ml 2,1%iger Na_2CO_3-Lösung, entfernt CO_2 möglichst vollständig und extrahiert dreimal mit je 4 ml Äther. Der Äther wird mit 2 ml Wasser gewaschen und dieses mit dem wäßrigen Extrakt vereinigt. Der wäßrige Extrakt wird mit 0,5 ml konzentrierter Salzsäure angesäuert, der Scheidetrichter gut ausgewaschen, das Volumen auf 8 ml aufgefüllt und die saure Lösung 3—5 min auf 50—60° C, zum Schluß noch 5 min im kochenden Wasserbad erhitzt, um die Hydrazone zu ersetzen. Der wäßrige Extrakt wird jetzt dreimal mit je 4 ml Äther extrahiert, der Äther mit Wasser, Sodalösung und wieder mit Wasser gewaschen und der feuchte Extrakt schließlich nach Zusatz von 2 ml Benzol auf dem Ölbad verdampft und im Vakuum vollkommen getrocknet. Den Rückstand löst man unter Erwärmen in 2 ml reinem Alkohol und verwendet 0,2 ml zur ZIMMERMANN-Reaktion. Der Rest der Lösung der Ketosteroide in Alkohol wird zur Trockne verdampft, in 0,2 ml Alkohol gelöst und mit 0,2 ml 2%iger Digitoninlösung in 80%igem Alkohol gefällt (4 min, 70—75°C). Nach dem Abkühlen setzt man 0,1 ml Äther zu, läßt über Nacht im Eisschrank stehen und zentrifugiert den ausgefällten β-Steroid-Digitoninkomplex ab. Die überstehende Flüssigkeit wird sorgfältig abgegossen, die Wände des Gefäßes werden getrocknet und zweimal mit 1 ml Äther, dann nochmal mit 2 ml Äther ausgewaschen. Man löst schließlich in 0,5 ml Alkohol, verdampft zur Trockne, löst wieder in 0,2 ml Alkohol und stellt die ZIMMERMANN-Reaktion an. Man bekommt so den Wert für die β-17-Ketosteroide. K. HINSBERG.

Cortison und verwandte Ketosteroide, die am Kohlenstoffatom 20 eine Ketogruppe und am Kohlenstoffatom 21 eine Carbinol- oder Carbinolestergruppe enthalten, reagieren mit Tetrazoliumsalzen in Gegenwart von Tetramethylammoniumhydroxyd unter Bildung der bekannten Formazane. W. J. MADER und R. R. BUCK[2] verwenden diese Eigenschaft zur colorimetrischen Bestimmung, indem sie entweder 2,3,5-Triphenyltetrazoliumchlorid oder 3,3-Dianisol-bis-4,4-(3,5-diphenyl)tetrazoliumchlorid (B. T.) verwenden. Bis zu 0,3 mg Cortisonacetat gilt das BEERsche Gesetz. Die maximale Absorption liegt bei 490 bzw. 510 mμ und ist nach 15—20 min erreicht. Andere Steroide stören nicht. Man verwendet reine Lösungen mit 120 bis 130 μg Cortisonacetat in 10 ml Äthylalkohol oder entsprechende Auflösungen von

[1] Vgl. diese Z. **137**, 316 (1952).

[2] Analyt. Chemistry **24**, 666 (1952). Merck & Co., Inc., Rahway, N. J. (USA).

Tabletten. Gleichzeitig setzt man einen Standardwert mit 125 μg und einen Leerwert an und gibt zu allen Proben 1 ml Tetramethylammoniumhydroxydlösung (10 ml 10%iger wäßriger Lösung mit 95%igem Alkohol auf 100 ml aufgefüllt) und 1 ml B. T. (0,5% in 95%igem Alkohol). Die Extinktion wird nach 15—20 min bei 510 mμ gemessen. K. Hinsberg.

Zur Bestimmung des andrenocorticotropen Hormons (ACTH) im Blut verwenden Katherine L. Sydnor und G. Sayers[1] die Oxycellulose-Technik von Astwood und Mitarbeitern[2]. Das Blut von Ratten wird aus der Aorta abdominalis entnommen, häparinisiert und mit dem 4fachen Volumen Essigsäure gut gemischt. Nach 1½stündigem Erwärmen auf 70—75° C wird mit dem 13fachen Volumen Wasser versetzt, 0,1 g Hyflo-Super-cel pro ml Blut eingerührt und die überstehende Flüssigkeit nach 24 Std dekantiert. Pro ml Blut vermischt man nun mit je 0,04 g vorbehandelter Oxycellulose, worauf das ACTH absorbiert wird. Der nach 24 Std abgesetzte Rückstand wird mit 0,1 n Essigsäure gewaschen, bis er farblos ist, und dann mit 0,1 n Salzsäure eluiert, so daß etwa eine 4fache Anreicherung resultiert. Der Hormongehalt wird nun an hypophysektonierten Ratten durch Bestimmung des Vitamin C-Gehaltes der Nebennieren bestimmt. Hypophysektonierte Ratten haben kein ACTH im Blut. Zugesetzte Mengen werden zu 82 $\pm$ 12% wiedergefunden. Bei normalen Ratten finden sich 2—3 mE, bei adrenalektonierten Tieren 10—12 mE/ml Blut. K. Hinsberg.

Zur spektrophotometrischen Bestimmung von Diäthylstilböstrol und verwandten Östrogenen ist nach C. A. Kelly und A. E. James[3] das Phenolreagens nach Folin-Denis wegen seiner Unspezifität ungeeignet. Die Farbe besitzt auch kein ausgesprochenes Absorptionsmaximum. Es soll besser sein, mit diazotiertem m-Nitroanilin zu kuppeln und die Farbe bei 510 mμ zu messen. Das Diazoreagens wird hergestellt durch Lösen von 50 mg m-Nitroanilin in 2 ml 6 n Salzsäure unter Erwärmen. Unter Eiskühlung setzt man 1 ml 5%ige $NaNO_2$-Lösung zu und nach ungefähr 2 min 95 ml kaltes Wasser und 1 ml 5%ige Amidosulfonsäurelösung. Man füllt auf 100 ml auf und läßt in Eiswasser bis zum Gebrauch stehen. Zur Messung des Diäthylstilböstrols nimmt man 0—4 ml einer Standardlösung, d. h. 20—80 μg, verdünnt mit 50%igem Alkohol auf 5 ml und gibt 1 ml 5%ige Natriumboratlösung und dann 2 ml Diazoreagens zu. Der Ansatz bleibt 10 min bei Raumtemperatur stehen, wird dann mit 1 ml 10%iger NaOH-Lösung alkalisiert, auf 10 ml aufgefüllt und colorimetriert. Leerwert ohne Diäthylstilböstrol. Das Beersche Gesetz gilt. Der Fehler beträgt im Mittel etwa 5%. — Zur Untersuchung von Tabletten werden 20 Stück abgewogen, um das mittlere Gewicht zu bestimmen, dann ein Teil der 1—4 mg Diäthylstilböstrol enthält, in 25 ml absolutem Alkohol aufgekocht und mit 25 ml destilliertem Wasser versetzt. Aus der filtrierten Lösung werden entsprechende Proben entnommen. K. Hinsberg.

Eine fluorescenzspektrophotometrische Methode zur Bestimmung von Östron und α-Östradiol in binären Gemischen wurde von B. de Lerma und A. Bompiani[4] ausgearbeitet. Die Methode beruht auf der Fluorescenz, die Östron und α-Östradiol nach 20—30 min langer Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure (D 1,84)

[1] Proc. Soc. exp. Biol. Med. **79**, 432 (1952). Univ. of Utah, College of Medic., Salt Lake City, Utah.

[2] Astwood, E. B., M. S. Raben, R. W. Payne and A. B. Grady: J. Amer. chem. Soc. **75**, 2929 (1951).

[3] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **41**, 97 (1952). Temple Univ., School of Pharm., Philadelphia, Pa.

[4] Boll. Soc. ital. Biol. sperim. **27**, 1699 (1951), Univ. Neapel.

bei der Temperatur des siedenden Wasserbades liefern[1]. Es werden für Gemische von Östron und α-Östradiol die Intensitäten der Fluorescenz bei 4730 und 4410 Å gemessen, und daraus können die auf die Bestandteile α-Östradiol und Östron entfallenden I-Werte berechnet werden. Man trägt sie in eine Eichkurve ein, die die Ablesung des Hormongehaltes gestattet. H. FREYTAG.

5. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

In einem Beitrag zur Methodik gerichts-chemischer Untersuchungen berichten H. JANSCH und F. X. MAYER[2] an Hand von Beispielen über den Nachweis und die Bestimmung von Stoffen, die Ursache von Vergiftungen sein können und mit denen daher der forensisch tätige Chemiker zu tun hat. *Gelber Phosphor* wird, wenn die Leuchtreaktion versagt, im Destillat mit HNO_3 zu Phosphorsäure oxydiert, die man als Molybdat oder mit Magnesiamixtur nachweist. *Phosphorwasserstoff* wird in der Gaskammer an der Bräunung oder Schwärzung eines Tropfens $AgNO_3$-Lösung erkannt. Für den Nachweis von *Blausäure* in Leichenteilen destilliert man im Wasserdampfstrom, prüft mit Benzidin-Kupfersulfatlösung und führt zur Bestätigung die Berliner Blau- und die Rhodanprobe aus. *Methanol* kann durch seinen großen Verbrauch an Dichromatschwefelsäure bei der Probe nach WIDMARK von Äthanol unterschieden werden. Die Bestimmung erfolgt durch Oxydation mit Permanganat nach DENIGÈS-von FELLENBERG und Feststellung des entstandenen Formaldehyds mit Chromotropsäure. Zum Nachweis von *Paraldehyd* unterwirft man die Organe der Wasserdampfdestillation, erkennt den Paraldehyd im Destillat am Geruch und bestimmt nach Redestillation aus stark schwefelsaurer Lösung und Reinigung mit Tierkohle den entstandenen Acetaldehyd nach dem Wasserstoffperoxydverfahren. *Chloralhydrat* sowie *gechlorte Kohlenwasserstoffe* (*Trichloräthylen, Chloroform, Methylchlorid, Tetrachlorkohlenstoff, Pentachloräthan*) werden im Wasserdampfdestillat noch in kleinster Menge mit der Farbreaktion von K. FUJIWARA[3] (Pyridin und konz. Natronlauge) quantitativ erfaßt. Flüchtige *Aromaten* sind am einfachsten an ihrem UV-Spektrum zu erkennen, *aliphatische und hydrocyklische Kohlenwasserstoffe* werden durch das Ultrarot- oder Ramanspektrum nachgewiesen. *Diäthylenglykol* führt man durch Oxydation in Oxalsäure über und bestimmt diese. Der Nachweis der *Schlafmittel* (*Barbiturate*) im Harn, Mageninhalt, Liquor und Leichenteilen, der sehr häufig durchzuführen ist, wird eingehend behandelt. Zum Nachweis in den flüssigen Materialien dienen u. a. das ZWICKERsche Reagens (methylalkoholische Kobaltacetat- und Lithiumhydroxydlösung), sowie Mikrokristallfällungen im Chloroformauszug. In Leichenteilen macht der Nachweis mitunter große Schwierigkeiten. *Metallgifte*, mit Ausnahme des Arsens, werden am besten durch Emissionsspektralanalyse quantitativ erfaßt. Es wird auch ein chemischer Analysengang angegeben und schließlich wird der Nachweis der Metallgifte in Haaren kritisch bewertet. A. KURTENACKER.

[1] DE LERMA, B., u. A. BOMPIANI: Boll. Soc. ital. Biol. sper. **27**, 233 (1951).
[2] Beitr. gerichtl. Med. **19**, 64 (1952). Inst. f. gerichtl. Medizin, Univ. Wien.
[3] S.-B. Abh. naturforsch. Ges. Rostock **6**, 33 (1914/15).